


SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Unter Mitwirkung von

H. Buff, E. Dieffenbach, C. Ettling, F. Knapp,
H. Will, F. Zamminer

herausgegeben von

Justus Liebig und Hermann Kopp.

Für 1849.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1850.

Inhaltsverzeichnifs.

Physik und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm. bedeutet :	Annalen der Chemie und Pharmacie, herausgegeb. von Wöhler u. Liebig. — Heidelbg.
Ann. ch. phys. „	Annales de chimie et de physique, par Gay-Lussac, Arago, Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault et Regnault. — Paris.
Ann. min. „	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. Pharm. „	Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Wackenroder und Bley. — Hannover.
Arch. ph. nat. „	Archives des sciences physiques et naturelles, par de la Rive, Marignac, Pictet, de Candolle, Gautier, Plantamour et Favre. — Genève.
Berl. Acad. Ber. „	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. géol. „	Bulletin de la société géologique de France. — Paris.
Chem. Gaz. „	Chemical Gazette, conducted by Francis. — London.
Chem. Soc. Qu. J. „	The Quarterly Journal of the chemical society of London, edited by Ronalds. — London.
Compt. rend. „	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J. „	Polytechnisches Journal, herausgeg. von G. J. Dingler und E. M. Dingler. — Stuttgart.
Jahrb. Miner. „	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, herausgegeb. von Leonhard u. Bronn. — Stuttgart.
Jahrb. pr. Pharm. „	Jahrbuch für practische Pharmacie, redigirt von Hoffmann u. Winckler. — Landau.
Instit. „	L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.
J. chim. méd. „	Journal de chimie médicale, par Béral, Chevallier, Dumas, Fée, Guibourt, Lassaigne, Orfila, Payen, Péligot, Pelletan, Pelouze, Richard et Robinet. — Paris.
J. pharm. „	Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, J. P. Boudet, Bussy, Soubeiran, Henry, F. Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy et Guibourt; contenant une revue des travaux chimiques par Wurtz. — Paris.

J. pr. Chem.	bedeutet :	Journal für practische Chemie, herausgegeben von Erdmann u. Marchand. — Leipzig.
Laur. u. Gerh. C. R.	„	Comptes rendus des travaux de chimie, par Laurent et Gerhardt. — Paris.
Petersb. Acad. Bull.	„	Bulletin de la classe physico-mathématique de l'académie de St. Petersbourg.
Pharm. Centr.	„	Pharmaceutisches Centralblatt, redigirt von Knop. — Leipzig.
Pharm. J. Trans.	„	Pharmaceutical Journal and Transactions, edited by Bell. — London.
Phil. Mag.	„	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazin and Journal of Science, conducted by Brewster, Taylor, Phillips and Kane. — London.
Pogg. Ann.	„	Annalen der Physik und Chemie, herausgeg. von Poggendorff. — Leipzig.
Repert. Pharm.	„	Repertorium für die Pharmacie, herausgeg. von Buchner. — Nürnberg.
Rev. scientif. industr.	„	Revue scientifique et industrielle, sous la direction de Quesneville. — Paris.
Sill. Am. J.	„ „	The American Journal of Science and Arts, conducted by Silliman, Silliman jr. and Dana. — Newhaven.
Wien. Acad. Ber.	„	Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Wien.

In dem vorliegenden Jahresbericht ist Atom- und Aequivalentgewicht als gleichbedeutend angenommen, und folgende Zeichen und Gewichte liegen den Formeln zu Grund :

Aluminium	Al=13,7	Kobalt	Co=29,5	Schwefel	S=16
Antimon	Sb=129	Kohlenstoff	C=6	Selen	Se=39,5
Arsen	As=75	Kupfer	Cu=31,7	Silber	Ag=108,1
Baryum	Ba=68,5	Lanthan	La=47	Silicium	Si=21,3
Beryllium	Be=4,7	Lithium	Li=6,5	Stickstoff	N=14
Blei	Pb=103,7	Magnesium	Mg=12,2	Strontium	Sr=43,8
Boron	B=10,9	Mangan	Mn=27,6	Tantal	Ta=184
Brom	Br=80	Molybdän	Mo=46	Tellur	Te=64,2
Cadmium	Cd=56	Natrium	Na=23	Terbium	Tb
Calcium	Ca=20	Nickel	Ni=29,6	Thorium	Th=59,6
Cerium	Ce=47	Niobium	Nb	Titan	Ti=25
Chlor	Cl=35,5	Norium	No	Uran	U=60
Chrom	Cr=26,7	Osmium	Os=99,6	Vanadium	V=68,6
Didym	D=50	Palladium	Pd=53,3	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=28	Pelopium	Pe	Wismuth	Bi=213
Erbium	E	Phosphor	P=32	Wolfram	W=95
Fluor	Fl=19	Platin	Pt=98,7	Yttrium	Y
Gold	Au=197	Quecksilber	Hg=100	Zink	Zn=32,6
Jod	J=127,1	Rhodium	R=52,2	Zinn	Sn=58
Iridium	Ir=99	Ruthenium	Ru=52,2	Zirkonium	Zr=22,4
Kalium	K=39,2	Sauerstoff	O=8		

Physik und physikalische Chemie.

Allgemeines.

Mittlerer Werth periodischer Functionen durch Beobachtungen.

Da eine Menge der wichtigsten Naturerscheinungen, wie die täglichen und jährlichen Aenderungen der Temperatur und des Luftdrucks, die Aenderungen der erdmagnetischen Kraft u. a., einen periodischen Verlauf haben, und da man in fast allen diesen Fällen den mittleren Werth der betreffenden Gröfse für eine Periode zu kennen wünscht, so ist es von Wichtigkeit, die kleinste Zahl von Beobachtungen und ihre Anordnung während jener Periode zu kennen, durch welche die Bestimmung des mittleren Werthes gesichert erscheint. — Lloyd (1) hat diese Frage in folgender Weise beantwortet. Jede periodische Function kann durch die Reihe

$$u = a_0 + a_1 \sin(v + \alpha_1) + a_2 \sin(2v + \alpha_2) + a_3 \sin(3v + \alpha_3) + \ldots$$

dargestellt werden, wo dann a_0 oder der wahre mittlere Werth

$$a_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} dv \,.\, u$$

Sind nun $u_1, u_2, u_3, \ldots u_n$ die Werthe der Function, welche den Werthen der Variabeln

$$v,\ v + \frac{2\pi}{n},\ v + 2\,\frac{2\pi}{n}, \ldots .\ v + (n-1)\,\frac{2\pi}{n}$$

(1) Instit. 1849, 56; Report on the 18. Meeting of the British Association, Notices and Abstracts, 1.

Mittlerer Werth periodischer Functionen durch Beobachtungen.

entsprechen, so kann man zeigen, dafs das arithmetische Mittel dieser Werthe für jeden Werth von v gleich ist:

$$a_0 + a_n \sin(n v + \alpha_n) + a_{2n} \sin(2 n v + \alpha_{2n}) + \ldots$$

Da aber die zu Grunde gelegte Reihe immer convergent ist, so hat man, wenn n hinlänglich grofs ist, sehr nahe

$$a_0 = \frac{1}{n} (u_1 + u_2 + u_3 + \ldots u_n)$$

Der Fehler, welcher hiernach begangen wird, ist um so näher durch a_n ausgedrückt, je gröfser n ist.

Der mittlere Werth ist daher hinlänglich genau durch *zwei* gleich abstehende Beobachtungen gegeben, wenn a_2 eine zu vernachlässigende Gröfse ist, wie dies z. B. bei dem täglichen Gang der Temperatur der Fall ist, welcher beinahe das einfache Sinusgesetz befolgt, also durch zwei Glieder der obigen Reihe vorgestellt wird. Bei allen übrigen magnetischen und meteorologischen Functionen ist a_3 klein, und es reichen daher 3 gleichabstehende Beobachtungen für die Bestimmung des mittleren Werthes aus. Da man diese 3 Zeitpunkte beliebig wählen kann, so wird man sie so vertheilen, dafs man zugleich auch nahezu die gröfsten und kleinsten Werthe der Function, also die Amplitude der periodischen Schwankung erhält. — Für die magnetische Declination ist diefs z. B. der Fall, wenn man 6 Uhr Morgens und 2 Uhr und 10 Uhr Abends beobachtet, wo man dann zugleich noch die Maxima und Minima der Temperatur und Dampfspannung, sowie den gröfsten Luftdruck erhält. Fügt man noch die Stunden 10 Uhr Morgens und 6 Uhr Abends zu, so hat man auch die Maxima und Minima der beiden andern magnetischen Elemente.

Ist der ganze periodische Verlauf der Function schon durch eine umfassendere Beobachtungsreihe bekannt, so kann man, anstatt in gleichabstehenden, in beliebigen Zeitpunkten beobachten; man wird diese also stets mit Rücksicht auf die Beobachtung der gröfsten und kleinsten Werthe wählen.

Physikalisches Centralobservatorium.

Eine briefliche Mittheilung von Kupffer (1) an Arago kündigt die Errichtung eines physikalischen Centralobservatoriums zu Petersburg an. Dasselbe ist bestimmt, Lokale und Apparate für alle wichtigeren physikalischen Untersuchungen zu liefern, wie für Bestimmung von Elasticitäts-, Ausdehnungs-, Brechungs-Coëfficienten, u. s. w. Es soll als Centralpunkt aller magnetischen und meteorologischen Stationen des russischen Reiches dienen, wo die Instrumente verglichen und berichtigt, die Beobachtungen verglichen, berechnet und redigirt werden; es sollen endlich Beobachter und Physiker für wissenschaftliche Unternehmungen jeder Art hier ihre Ausbildung erhalten.

Molecularwirkungen. Capillarität.

Die wechselseitige Anziehung materieller Theilchen, in sofern sie sich nach allen Richtungen mit gleicher Stärke äufsert, ist kein Hindernifs der vollkommenen Verschiebbarkeit der Flüssigkeit. Nur an der äufsersten Oberfläche tropfbarflüssiger Körper, wo die Gleichheit der Anziehung nach verschiedenen Richtungen nothwendig aufhören mufs, bemerkt man eine verminderte Beweglichkeit der Theilchen, einen gewissen Grad der Festigkeit senkrecht gegen die Oberfläche, und folglich, im Falle der Biegung, einen Widerstand gegen dieselbe, eine Spannung, ähnlich der einer Feder wenn sie gebogen wird.

Von diesem Spannungszustande an der Oberfläche hat man bekanntlich die Capillarerscheinungen abhängig gemacht, in der Art, dafs, wenn die Gröfse der Zugkräfte, welche eine Linie (z. B. von 1 Millimeter Länge) an der Oberfläche einer Flüssigkeit von beiden Seiten auszuhalten hat, sowie die Krümmung der Oberfläche gegeben sind, die Bestimmung der Capillareffecte derselben Flüssigkeit als blofse Aufgabe der Rechnung betrachtet werden kann.

(1) Compt. rend. XXIX, 267.

Capillarität.

Wenn auch die Uebereinstimmung dieser theoretischen Ableitung der Capillarwirkungen mit den Ergebnissen der Erfahrung, soweit es die Erscheinungen in den Haarröhrchen betrifft, nichts zu wünschen übrig läfst, so kann man doch dasselbe nicht mit gleichem Rechte auch von andern Capillarerscheinungen behaupten. Gut geleitete experimentelle Untersuchungen in dieser Richtung gewähren daher noch immer ein sehr grofses wissenschaftliches Interesse.

Aus der Erhebung des Wassers in Haarröhrchen bei gewöhnlicher Temperatur hat man nach sehr übereinstimmenden Messungen die beständige Gröfse H=15,1 (das Millimeter als Einheit genommen) abgeleitet. Sie bedeutet die Steighöhe des Wassers in einem Rohr von 1^{mm} Halbmesser. Dieselbe Zahl ist aber auch der Oberflächenspannung des Wassers proportional, und bezeichnet, indem man sie als Flächeninhalt setzt (1) und mit der Längeneinheit (d. h. mit 1^{mm}) multiplicirt, den kubischen Inhalt eines Wasserkörpers, der von einem Stück der Wasseroberfläche von 2^{mm} Breite getragen werden könnte, ohne es zu zerreifsen.

Schon vor mehreren Jahren hat Hagen (2) eine Arbeit bekannt gemacht, worin er die vorerwähnte Constante H aus der Höhe, zu welcher das Wasser zwischen Planscheiben aufsteigt, abzuleiten suchte. Er gab dieser Versuchsmethode den Vorzug vor der mit Haarröhrchen, weil nach seinen Erfahrungen die Erhebung der Oberfläche in den letztern nicht mit derselben Schärfe als zwischen ersteren gemessen werden kann, und weil überdiefs die Ermittlung der Röhrenweite schwierig ist. Die damals von ihm für destillirtes Wasser und Brunnenwasser bei 10° gefundenen Werthe schwanken indefs zwischen H=11 bis H=15,272 (3), und rechtfertigen also nicht den Vorzug,

(1) Vgl. den Jahresbericht für 1847 u. 1848, S. 6. — (2) Pogg. Ann. LXVII, 24. — (3) Hagen nimmt bei seinen Berechnungen die Pariser Linie als Einheit. Die von ihm gegebenen Zahlen, um sie mit den An-

welchen er für das von ihm angewendete Verfahren geltend machen wollte. In der That zeigen vergleichende Versuche mit Haarröhrchen, welche er selbst angestellt hat (1), eine weit bessere Uebereinstimmung unter einander sowohl als auch mit den Resultaten anderer Beobachter.

Die vorher erwähnten Schwankungen konnten nicht von Beobachtungsfehlern herrühren. Hagen erklärt sie aus einer allmäligen, von der Frische des Wassers abhängigen Aenderung in dem Spannungszustande der flüssigen Oberfläche. Um diesen Punkt ganz ins Reine zu bringen, hat er jetzt neue Messungen über die Erhebung des Wassers zwischen parallelen Platten angestellt (2), mit der Vorsicht, dafs er die Flüssigkeit zuvor einige Stunden stehen liefs; denn er glaubte bemerkt zu haben, dafs ihre Oberfläche dadurch einen gleichförmigeren, wiewohl immer noch nicht ganz unveränderlichen Spannungszustand annahm. Wirklich stimmten die Resultate seiner Versuche jetzt viel besser überein. Sie gaben 9,41 als mittleren Werth von H.

Wenn die Spannung der Wasseroberfläche in den Haarröhrchen ähnliche Aenderungen erfahren könnte, was, die Ansicht Hagen's als richtig vorausgesetzt, doch wohl sein müfste, so würde das Wasser in einem Rohr von 1^{mm} Halbmesser von $15{,}1^{mm}$ anfänglicher Steighöhe während einiger Stunden auf $9{,}4^{mm}$ herabsinken. Diefs ist jedoch in, durch Behandeln mit ätzender Kalilauge oder mit Weingeist wohl gereinigten und benetzten Röhren nach den bisherigen Erfahrungen nicht der Fall.

Bei Alkohol und Olivenöl, die bekanntlich stärker als das Wasser am Glase adhäriren, bemerkte Hagen keine solche Aenderungen in der Spannung der Oberfläche. Auch

gaben anderer Physiker, welche im vorjährigen Bericht mitgetheilt wurden, vergleichbar zu machen, mufsten daher mit $\left(\frac{1000}{443{,}296}\right)^2$ multiplicirt werden.

(1) Pogg. Ann. LXVII, 165. — (2) Pogg. Ann. LXXVII, 449.

Capillarität. stimmen die von ihm für die beiden zuletzt genannten Flüssigkeiten gefundenen Erhebungen zwischen parallelen Planscheiben sehr gut mit den aus der Erhebung in Haarröhrchen (nach den Versuchen Frankenheim's und Brunner's) durch Berechnung abgeleiteten Werthen überein.

Hagen hat die beständige Gröfse H oder einen damit proportionalen Werth noch aus verschiedenen anderen Capillarerscheinungen abgeleitet. Nämlich aus der Erhebung des Wassers an einer einzelnen in senkrechter Stellung eingetauchten Platte (1), aus dem Gewichte abfallender Tropfen (2), und aus der Kraft die erforderlich ist, um benetzte Scheiben über der Flüssigkeit schwebend und zwar mit derselben in Berührung zu erhalten (3). Die von ihm gefundenen Werthe bleiben in allen diesen Fällen beträchtlich unter den aus der eigentlichen Haarröhrchen-Erhebung berechneten zurück. Hagen findet zwar eine befriedigende Erklärung dafür in der durch das Stehen rasch abnehmenden Frische der Oberfläche. Er würde jedoch seinen Untersuchungen einen noch ungleich höheren Werth verliehen haben, wenn es ihm gelungen wäre, die eigentliche Ursache jener Veränderlichkeit zu erkennen und die Resultate seiner Versuche davon unabhängig zu machen.

Im vorjährigen Berichte S. 7 wurde erwähnt, dafs Frankènheim aus seinen Beobachtungen über die Erhebung der Flüssigkeiten in Haarröhrchen das Gewicht und die Höhe der flüssigen Schicht berechnet hat, welche sich zwischen einer benetzten Scheibe und dem Spiegel des Flüssigen im Augenblicke des Abreifsens der Scheibe befindet. Er hatte diesen Berechnungen eine von Poisson gegebene Formel zu Grunde gelegt. Auf unsere Bemerkung, dafs er den zweiten Theilsatz dieser Formel nicht hätte vernachlässigen sollen, hat sich Frankenheim (4) seitdem im Wesentlichen dahin

(1) Pogg. Ann. LXVII, 28. — (2) Pogg. Ann. LXVII, 106 und LXXVII, 455. — (3) Pogg. Ann. LXXVII, 457. — (4) Pogg. Ann. LXXVII, 445; vergl. Pogg. Ann. LXXVIII, 578.

geäufsert, dafs er sich die gehobene Schicht unabhängig von dem Einflusse des Meniskus gedacht hat. In diesem Falle nun war sein Verfahren allerdings zulässig, und bleibt dagegen nur zu erinnern, dafs die von ihm berechneten Zahlen keine andere Bedeutung haben können als die von Gränzwerthen. Als die wahren oder auch nur als genauere Ausdrücke für die Gröfse der Cohäsion dürfen sie keineswegs angesehen werden.

Capillarität.

Hagen hat einen sehr merkwürdigen Einflufs der Capillarität auf die Zernichtung der lebendigen Kraft des Wassers näher beleuchtet (1). Wenn zwei kreisförmige Wasserstrahlen von gleichem Querschnitte und gleicher Geschwindigkeit so gegen einander stofsen, dafs ihre Axen zusammenfallen, so bildet sich bekanntlich zwischen beiden, winkelrecht gegen ihre gemeinschaftliche Axe, eine kreisförmige, zusammenhängende, sehr regelmäfsige und spiegelnde Scheibe. Der Halbmesser derselben kann nach Savart's Beobachtungen (2), wenn die Geschwindigkeit gering, die Dicke des Strahls aber beträchtlich ist, bis zur halben Druckhöhe des Wassers anwachsen. Gewöhnlich bleibt er aber sogar unter dem vierten Theile der Druckhöhe. Der Weg, den die ringsum abfallenden Tropfen verfolgen, zeigt deutlich, dafs die lebendige Kraft, welche das Wasser in den Strahlen besafs, am Rande der Scheibe grofsentheils zerstört ist. Hagen hat nun auf sehr überzeugende Weise dargethan, dafs diese rasche Abnahme und baldige Zernichtung der lebendigen Kraft nicht von dem Zusammenstofsen der Strahlen, sondern von der *Capillarität*, der Oberflächenspannung, herrührt.

Hält man einen Draht in die Scheibe, so vereinigen sich die durch denselben getrennten Wasserfäden nicht wieder, sondern es bildet sich ein Ausschnitt, dessen Winkelgröfse nach dem Rande zunimmt; so dafs es scheint, als ob die äufseren Wasserfäden durch eine Seitenkraft

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 451. — (2) Ann. ch. phys. (1833) LV.

Capillarität. nach dem zusammenhängenden Theile der Scheibe hingezogen werden. Diese Kraft wirkt sichtlich, sogar gegen das Gewicht des Wassers.

Hält man einen Blechabschnitt, der mit einem Schlitze versehen ist, in die Scheibe, so bleibt der durch den Schlitz dringende Theil der Wassermasse von der übrigen Scheibe getrennt und geht in radialer Richtung weit über den Umfang der Scheibe hinaus. War das Blechstück unmittelbar über der Axe des Strahls eingeschoben worden, so erhebt sich der durch den Schlitz isolirte Wasserfaden fast bis zur Druckhöhe empor. Die Geschwindigkeit des Wassers war also durch den Stofs nicht zerstört worden. Sie erhält sich sogar fast vollständig, so weit der Einflufs der Oberflächenspannung, von welchem die Bildung der Scheibe abhängt, beseitigt werden konnte.

Von der die Bewegung verzögernden Kraft der Oberflächenspannung giebt nun Hagen die folgende Erklärung. Denkt man sich beide Oberflächen der Wasserscheibe in concentrische Ringe zerlegt, so wird jeder Ring, der Bewegung der innern Masse folgend, sehr schnell von dem Umfange der zusammenstofsenden Strahlen nach dem Rande der Scheibe laufen, und indem er sich in entsprechender Weise erweitert, mufs seine Spannung immer aufs Neue überwunden werden, was ohne Kraftverlust nicht geschehen kann. Die Spannung eines solchen Ringes in der Richtung des Bogens verursacht einen Druck in radialer Richtung, und dieser wirkt als verzögernde Kraft der Bewegung des Wassers entgegen.

Von dieser Vorstellung ausgehend, hat Hagen die Summe der Widerstände auf beiden Oberflächen der Scheibe berechnet. Mit Hülfe der Gleichung, zu welcher er gelangt, und mit Benutzung der Versuche von Savart bestimmt er sodann die Gröfse der Oberflächenspannung für die Einheit der Länge, oder eigentlich den damit proportionalen beständigen Ausdruck, den wir oben mit H bezeichneten. Es ergab sich (das Millimeter als Einheit) $H = 15{,}486$; also sehr

nahe dieselbe Zahl, welche aus der Erhebung des Wassers in den Haarröhrchen gefunden worden ist. Capillarität.

Hagen hat auch die Dicke der beweglichen Wasserscheibe durch Rechnung bestimmt, und dabei nachgewiesen, dafs dieselbe in allen Fällen in der Mitte des Halbmessers am geringsten ist. Sie beträgt an dieser Stelle, bei einer Druckhöhe von 1,05 Meter und bei 3 Millimeter Weite der Ausflufsöffnung nur den 34. Theil eines Millimeters. Bei 1,5 Meter Druckhöhe begann das Wasser am Umfang der Scheibe zu zerstieben; der Zusammenhang an der Oberfläche war also nicht mehr grofs genug um die lebendige Kraft ganz zu erschöpfen.

Endosmose. Die Richtigkeit des von Jolly (1) aufgefundenen Gesetzes der endosmotischen Aequivalente, über welches im vorigen Jahre berichtet wurde, ist von C. Ludwig bestritten worden (2). Ob mit Recht, müssen wir einstweilen bezweifeln, wenn er auch seine Schlüsse auf eine grofse Zahl von Versuchen gestützt hat. Denn nicht durch die Menge der Versuche, sondern durch die Umsicht, womit sie angestellt sind, wird Vertrauen geweckt. Unseres Erachtens mufste Ludwig wenigstens bei einem Theile seiner Versuche das übrigens so einfache Verfahren, welches Jolly gewählt hatte, aufs genaueste einhalten, denn nur dadurch war er im Stande, etwaige Mängel in der Methode oder Fehler in der Ausführung zu erkennen und bis zu ihrer Quelle zu verfolgen. Diese erste Pflicht eines umsichtigen Experimentators hat aber Ludwig gerade in einem Hauptpunkte versäumt. Jolly bestimmte die allmälig eintretenden Aenderungen der Salzlösung durch Abwiegen, und setzte jeden einzelnen Versuch so lange fort, bis alles Salz aus der Röhre durch die Haut in die äufsere Flüssigkeit übergegangen war. Er umging dadurch die Nothwendigkeit einer chemischen Untersuchung des Rückstandes, und vermied

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848. S. 16; Pogg. Ann. LXXVIII, 261. — (2) Henle und Pfeufer's Zeitschrift für rationelle Medicin VIII, Heft 1; im Auszug Pogg. Ann. LXXVIII, 307.

Endosmose. so kluger Weise alle damit zusammenhängenden Beobachtungsfehler. Ludwig dagegen unterbrach den Versuch stets, bevor die Zusammensetzung der äufsern und der innern Flüssigkeit gleich geworden war, und bedurfte also jedesmal wenigstens Einer chemischen Analyse, die bei der geringen Menge fester Substanz, so wie bei der Schwierigkeit den von der Blase aufgesogenen Antheil genau in Rechnung zu ziehen, kaum anders als mit bedeutenden Beobachtungsfehlern behaftet sein konnte.

In der That zeigen die mitgetheilten Zahlenresultate bei anscheinend gleichen Grundlagen eine so geringe Uebereinstimmung, dafs Ludwig sich genöthigt sieht, die Menge des zur Salzlösung übertretenden Wassers nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Concentration der Lösung (und zwar sehr sonderbarer Weise bei Kochsalz und Glaubersalz im entgegengesetzten Sinne) und selbst von dem Alter der gebrauchten Schweinsblase abhängig zu machen.

In derselben Abhandlung finden sich einige bemerkenswerthe Beobachtungen über das Absorptionsvermögen der Thierblase zu Salzlösungen, aus welchen hervorgeht, dafs das Sättigungsvermögen der Haut mitten in der Lösung geringer ist als deren Concentrationsgrad. Z. B. in einer Kochsalzlösung von 10 Procent nahm die damit getränkte Haut eine nur 7 Procent Kochsalz haltige Flüssigkeit auf. Als nachher dieselbe soweit möglich durch verstärkten Druck wieder ausgeprefst wurde, enthielt die ablaufende Flüssigkeit 10 Procent (es war also vorzugsweise Wasser in der Blase zurückgeblieben).

Es ist zu wünschen, dafs Ludwig bei fortgesetzten Versuchen auch die Zeit berücksichtigen möge, da es doch möglich wäre, dafs die Haut nach und nach vollständig mit der Lösung gesättigt würde. Das Herauskrystallisiren des Kochsalzes aus einer gesättigten Lösung unter dem Einflusse eingetauchter Blase, welches er ebenfalls beobachtet hat, erklärt sich genügend aus der ersten Einwirkung, und beweist nur, dafs die thierische Haut anfangs vorzugs-

weise Wasser aufnimmt. Dies ist übrigens eine längst bekannte Thatsache.

Atomenlehre. Verschiedene Zustände der Materie.

Brame (1) glaubt einen bisher noch nicht beachteten Zustand der Materie aufgefunden zu haben, welchen er als *Utrikularzustand* bezeichnet. Der Niederschlag aus Schwefeldampf sei zuerst flüssig oder fast flüssig, und könne in diesem Zustand längere Zeit beharren; er bestehe dann aus Kügelchen, welche mit einer Art von Membran umkleidet seien, und den Utrikularzustand darstellen. Aehnliche Resultate erhalte man mit Phosphor, Selen, Jod, Campher und andern flüchtigen Substanzen. Auf das Nähere der detaillirten Eintheilung und zahlreichen neuen Namen, welche Brame für die verschiedenen Formen des Utrikularzustands vorschlägt, können wir hier nicht wohl eingehen.

Krystallisation.

Daubrée (2) hat Zinnoxyd, Titansäure und Kieselerde in krystallinischer Form dargestellt. — Treten in einer hellrothglühenden Porcellanröhre die Dämpfe von Zinnchlorid und von Wasser zusammen, so setzen sich an den Wandungen der Röhre kleine Krystalle ab; etwas gröfsere erhält man, wenn der Zinnchloriddampf in einem Strom von Kohlensäure, in zertheilterem Zustande, zugeführt wird. Die so erhaltenen Krystalle von Zinnoxyd sind farblos, diamantglänzend, das Glas ritzend, von 6,72 spec. Gew. Sie gehören nicht dem quadratischen sondern dem rhombischen System an, und zeigen die Krystallform und Streifung des Brookits. — Titanchlorid und Wasserdampf geben in derselben Weise kleine Warzen von Titansäure mit mikroscopischen krystallinischen Hervorragungen, welche letztern die Krystallform des Brookits zu haben scheinen. — Die Einwirkung von Wasserdampf auf Chlorkiesel oder Fluor-

(1) Compt. rend. XXIX, 657. — (2) Compt. rend. XXIX, 227; Instit. 1849, 292; Ann. min. [4] XVI, 129; Pharm. Centr. 1849, 821; Bericht von Dufrénoy Compt. rend. XXX, 383; Instit. 1850, 115.

Krystallisation.

kiesel in einer hellrothglühenden irdnen Retorte oder in einem eben solchen Tiegel gab einigemale einen Absatz von Kieselerde, welcher muschligen Bruch hatte und an dessen warzenförmiger Oberfläche hier und da sehr kleine dreieckige Krystallflächen sichtbar waren. — In allen diesen Fällen setzten sich die Krystalle nicht an der bis zum Hellrothglühen erhitzten Stelle der Röhre oder der Retorte ab, sondern aufserhalb des Ofens, an Wandungen die nicht über 300° heifs waren.

Krystallographie.

Untersuchungen von Bravais (1), in welcher Weise materielle Punkte im Raum symmetrisch geordnet sein können, und welche Anwendungen auf die Krystallographie von diesen theoretischen Betrachtungen gemacht werden können, lassen einen kürzeren Auszug nicht zu; dasselbe gilt für Betrachtungen von Seguin (2) über das Gesetz, nach welchem materielle Molekule in Abstand von einander erhalten werden.

Leeson (3) hat seine krystallographischen Untersuchungen, deren im Jahresbericht für 1847 und 1848, S. 25 erwähnt wurde, fortgesetzt, und auf mehrere Irrthümer aufmerksam gemacht, welche seiner Meinung nach bei der Untersuchung von Krystallen häufig begangen werden. Auch diese Fortsetzung läfst nicht wohl einen Auszug zu.

Chapman (4) hat eine neue Bezeichnung der Krystallflächen in Vorschlag gebracht. Als nothwendige Bedingungen einer guten Bezeichnungsmethode betrachtet er Einfachheit, Kürze, und die Fähigkeit sich mündlich wiedergeben zu lassen (*capability of being verbally expressed*). Die letztere Eigenschaft ist wohl nicht hoch anzuschlagen; bei mündlicher Beschreibung wird man sich doch meistens nicht der (abgekürzten) Krystallflächen-Bezeichnung, sondern der Krystallflächen-Benennung bedienen, welche letztere

(1) Instit. 1849, 91. 117. 180. 198. 228. 386; Compt. rend. XXIX, 143. Cauchy's Bericht Compt. rend. XXIX, 133; Instit. 1849, 274. — (2) Compt. rend. XXVIII, 97; XXIX, 425. — (3) Chem. Soc. Qu. J. II, 148. — (4) Phil. Mag. [3] XXXV, 321.

mit der ersteren an und für sich nichts gemein hat. Eine Bedingung stellt aber Chapman an die Bezeichnungsmethode nicht, welche wohl sehr hoch anzuschlagen ist: dafs nämlich die Bedeutung der Bezeichnungen aus diesen selbst ableitbar ist und man sich hinsichtlich ihrer nicht lediglich auf das Gedächtnifs zu verlassen braucht. Bei Bezeichnung der Flächen auf Krystallfiguren ist es sehr gleichgültig, welche Bezeichnung gewählt wird, da die Figur selbst den Schlüssel zum Verständnifs abgiebt; aber wo eine Krystallform ohne Figur angegeben werden soll, bewährt sich gerade die Zweckmäfsigkeit einer Bezeichnungsmethode für die einzelnen Flächen. Es ist der Vorzug mehrerer in Deutschland vorgeschlagenen Bezeichnungsmethoden, dafs die Bedeutung jedes Zeichens aus ihm selbst entwickelt werden kann. Es ist der Nachtheil, welchen Chapman's Vorschlag mit vielen andern Vorschlägen theilt, dafs für verschiedene Formen verschiedene Buchstaben gewählt sind, ohne dafs man, wenn das Gedächtnifs im Stiche läfst, einen Anhaltspunkt zur Entscheidung hat, ob A das Rhombendodekaëder oder eine andere Form bedeutet. Wir wollen hier für das reguläre System Chapman's Vorschläge mit Naumann's Formeln zusammenstellen :

Krystallographie.

Chapman :	P	A	$^1/_m$A	O	$^1/_m$O	mO	mOn
Naumann :	$\infty O \infty$	∞O	∞On	O	mOm	mO	mOn

In dem quadratischen System bezeichnet Chapman 0 P durch P, $\infty P \infty$ durch M, ∞P durch D u. s. f.; eine ausführlichere Zusammenstellung seiner Zeichen zu geben, scheint nicht nöthig zu sein, da sie schwerlich ohne erklärenden Schlüssel gebraucht werden.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

G. Rose (1) hat die Krystallform, Spaltbarkeit und Zwillingsbildung der rhomboëdrisch krystallisirenden Metalle genauer untersucht, als denen zugehörig er auch das

(1) Berl. Acad. Ber. 1849, 137; Pogg. Ann. LXXVII, 143; J. pr. Chem. XLIX, 158; Pharm. Centr. 1849, 489; Jahrb. Miner. 1849, 566; Instit. 1849, 342.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

glänzendes, krystallinisches Sublimat, welches unter dem Mikroscop anscheinend Hexaëder mit abgestumpften Ecken zeigt). — Als Stütze für die Annahme von Isomorphie hat man sich auf folgende Verbindungen berufen : Speerkies, FeS_2, und Arsenikkies, [FeS_2 + $FeAs_2$], zeigen Uebereinstimmung der Form im Allgemeinen, der Spaltbarkeit und der Zwillingsbildung; doch weichen die Winkel der entsprechenden Formen stärker von einander ab, als es sonst bei wirklich isomorphen Körpern der Fall ist, und gegen Isomorphie derselben spricht insbesondere der Umstand, dafs keine intermediären Zusammensetzungsverhältnisse zwischen FeS_2 und [FeS_2 + $FeAs_2$] vorkommen. Das Arsenikeisen, wenn man diesem auch die Formel [$FeAs_2$] beilegt, läfst sich noch weniger als den beiden vorhergehenden isomorph betrachten, da die entsprechenden Winkel noch viel mehr differiren und auch die Spaltbarkeit verschieden ist. Die Gleichartigkeit der Krystallform von Eisenkies, FeS_2, von Kobaltglanz, [CoS_2 + $CoAs_2$], und von Speiskobalt, [$CoAs_2$], beweist keinen Isomorphismus, sofern diese Formen dem regulären Krystallsysteme angehören; gegen Isomorphismus spricht aber auch hier, dafs der Kobaltglanz ganz andere Spaltungsverhältnisse als die beiden andern Mineralien zeigt, und dafs an dem Speiskobalte nicht Pyritoëderflächen, wie an den beiden andern Mineralien, sondern Tetrakis-Hexaëderflächen vorkommen. Der Isomorphismus von Schwefel und Arsen läfst sich also nicht aus gleichen krystallographischen Eigenschaften analog zusammengesetzter Verbindungen beider Elemente darthun. Er geht aber auch nicht daraus hervor, dafs sich in einem und demselben Mineral Schwefel und Arsen in wechselnden Verhältnissen vertreten können; Rose glaubt, dafs die Analysen, aus welchen dies gefolgert wurde (des Nickelglanzes von Schladming und des Amoibits von Steben z. B.), nicht mit reinem Mineral, sondern mit Gemengen verschiedener angestellt worden seien. Die Annahme einer Isomorphie von Schwefel und Arsen hält er somit für bis jetzt

noch nicht gerechtfertigt. — Er erinnert noch daran, dafs der allgemeinen Formel [RS_2 + RAs_2] zwei verschiedene Krystallformen zukommen, wie Arsenikkies und Kobaltglanz beweisen. Dafs aber dieser Formel, und insbesondere der Zusammensetzung des Arsenikkieses auch monoklinometrische Krystallform zukomme, bezweifelt er. Breithaupt (1) hatte ein Mineral vom Gotthard und von Ehrenfriedersdorf von der Zusammensetzung des Arsenikkieses als monoklinometrisch krystallisirend betrachtet und als *Plinian* benannt; Rose hält, gestützt auf Breithaupt's und auf eigene Messungen, dasselbe für verzerrt und unvollkommen krystallisirten Arsenikkies.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Laurent (2) hat eine Zusammenstellung seiner Ansichten über Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform gegeben, welcher wir Folgendes entnehmen, zur Erläuterung des jetzt von mehreren französischen Forschern angenommenen Gebrauchs von Worten, welche seit längerer Zeit in Deutschland in ganz anderm Sinne gebraucht wurden. — *Isodimorphismus* (welcher Ausdruck bisher (3) für solche Körper gebraucht wurde, welche beide dimorph aber in beiden Modificationen isomorph sind, wie SbO_3 und AsO_3) bedeutet nach Laurent und Pasteur, dafs ein und derselbe Körper in sehr ähnlichen aber zwei verschiedenen Systemen angehörigen Formen krystallisiren könne. — *Paramorphismus* bedeutet, wenn verschiedene Körper von ähnlicher Zusammensetzung (z. B. die Naphtalinverbindungen $C_{20}H_8, Cl_4$; $C_{20}H_7 Cl, Cl_4$; $C_{20}H_6 Br_2, Br_4$) in verschiedenen Systemen krystallisiren, aber doch so, dafs die Lage und Neigung der vorkommenden Flächen in diesen verschiedenen Formen eine sehr ähnliche ist. — *Hemimorphismus* (womit man bisher (4) den Fall bezeichnete, wenn ein Krystall an den beiden Enden der Hauptaxe regelmäfsig von Flächen verschiedener Formen begrenzt

(1) Pogg. Ann. LXIX, 430. — (2) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 269. — (3) Gmelin's Handb. d. Chemie. 4. Aufl. I, 94 (1843). — (4) Naumann's Lehrb. der Krystallographie II, 194 (1830).

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

ist) bedeutet, wenn Körper, welche eine ähnliche chemische Zusammensetzung oder eine gewisse Analogie in ihrer Zusammensetzung haben, in Formen (desselben oder verschiedener Systeme) krystallisiren, an welchen mehrere Kantenwinkel nahe gleich, andere hingegen sehr verschieden sind. An einem wolframs. Kali und einem wolframs. Natron mit verschiedenem Wassergehalt sollen zwei Drittheile der Winkel nahe gleich grofs, die andern Winkel aber sehr verschieden sein. Naphtalinverbindungen, welche dem Typus C_{20} H_8 und welche dem Typus C_{20} H_8, Cl_4 angehören, sollen gleichfalls unter einander Hemimorphismus zeigen (1). — Auch den schon früher von ihm aufgestellten Begriff des *Isomeromorphismus* hat Laurent nochmals (2) hervorgehoben; dieser findet dann statt, wenn in zwei Verbindungen dieselbe Anzahl derselben Atome in demselben Verhältnifs in derselben Form geordnet sind, aber in der einen Verbindung, im Vergleich zu der andern, gewisse Atome ihre Plätze getauscht haben. Mehrere der von Laurent aufgeführten Verbindungen lassen sich als isomorphe metamere betrachten, z. B. das *Bichlorhydrate de cinchonine bibromée* und das *Bibromhydrate de cinchonine bichlorée*, welche zugleich als Beispiel von Isomeromorphismus genannt werden mögen.

Auf diese Ideen eingehend, hat Nicklès eine weitläufige Abhandlung »Krystallographische Untersuchungen«

(1) Laurent gibt nicht an, wie viel oder wie wenig Winkel an den Formen der verschiedenen Verbindungen annähernd gleich oder sehr ungleich sein müssen, oder wie weit sich für verschiedene Verbindungen der Begriff *d'une certaine analogie dans leur composition* ausdehnen läfst. Es liefse sich ihm wohl nicht der Vorwurf der Inconsequenz machen, wenn er von dem oben Angeführten ausgehend Hermann's Formeln für die Epidote (Jahresber. für 1847 und 1848, 1175) annähme, und als Beweise seiner Ansichten über Hemimorphismus (wo im speciellen Fall nicht zwei, sondern drei Drittheile der Winkel übereinstimmen) anführte. Aber gegen diese Formeln spricht sich Laurent doch gerade in der angeführten Abhandlung sehr bestimmt aus. — (2) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 308.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

veröffentlicht. Schon früher (1) hatte derselbe bedenkliche Aehnlichkeiten in der Form von Verbindungen aufzufinden geglaubt, welche irgend etwas Analoges in ihrer Zusammensetzung haben; die neuen Untersuchungen (2) verleiten manchmal zu dem Gedanken, ihr Verfasser habe mit Ironie zeigen wollen, wie man in Beziehung auf die beiden Grundlagen solcher Forschungen — Kenntnifs der Zusammensetzung und Kenntnifs der krystallographischen Eigenschaften — leichtsinnig sein und doch vermeintliche Gesetzmäfsigkeiten finden kann. — Zur Characterisirung, wie in diesen Untersuchungen die chemische Zusammensetzung beachtet wird, diene folgendes Beispiel: Es ist zuerst (3) von einem metacetons. Kupferoxyd die Rede, welches ebenso viel Krystallwasser enthalte als das krystallisirte essigs. oder butters. Kupferoxyd, und obgleich ersteres Salz in einem andern System krystallisiren soll, als die letztern, wird doch nachgewiesen, dafs Paramorphismus statt finde; späterhin (4) wird das metacetons. Kupferoxyd noch einmal beschrieben, Analysen werden mitgetheilt, die zu der Formel CuO, C_6 H_5 O_3 + HO (nach der für diesen Jahresbericht angenommenen Schreibweise) führen sollen, und eine mit den Analysen wohl stimmende und jener Formel entsprechen sollende Berechnung wird gegeben, bei welcher nur vorausgesetzt wird, in dem Wasser seien auf 8 Gewichtstheile Sauerstoff 0,5 Wasserstoff enthalten. In einer noch späteren Berichtigung (5) endlich wird gesagt, das Salz CuO, C_6 H_5 O_3 + HO besitze gar nicht die vorher ausführlich beschriebenen Eigenschaften, sondern letztere beziehen sich auf ein anderes metacetons. Kupferoxyd, welches später weiter besprochen werden solle; was jetzt aus dem Paramorphismus wird, welcher zwischen dem früher untersuchten Salz und dem essigs. Kupferoxyd

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 34. — (2) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 347. — (3) a. a. O., 348. — (4) a. a. O., 367. — (5) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 452.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

mühsam nachgewiesen wurde, ist nicht gesagt. — Hinsichtlich der Zuverlässigkeit der krystallographischen Bestimmungen möge genügen, dafs Nicklès *abgeglichene* Winkelangaben mittheilt, nach welchen die Summe der Kantenwinkel an einem sechsseitigen Prisma = 711° ist (bei dem Cyanursäureäther wurde nämlich einfach angenommen, an der Combination $\infty P \cdot \infty \breve{P} \infty$ sei jeder der 4 Winkel $\infty P : \infty \breve{P} \infty$ um so viel kleiner als 120°, als jeder der 2 Winkel $\infty P : \infty P$ gröfser als 120° ist); dafs er meint, die Abstumpfungsflächen der beiderlei Kanten eines rhombischen Prismas stehen nur dann rechtwinklig zu einander, wenn das Prisma selbst grad-rhombisch sei; dafs er an dem essigs. Baryt mit 3 At. Wasser (wenn wir Brooke's Messungen das gebührende Vertrauen schenken) ungleichartige Flächen für gleichartige Prismenflächen, und gleichartige Flächen für ungleichartige genommen hat. — In Beziehung auf die Art seiner Schlufsfolgerungen genüge folgendes : Nicklès sucht Uebereinstimmungen in den Formen zweier Körper in der Art darzuthun, dafs er mit der einen Form in bestimmter Stellung die andere erst in einer, dann in einer ganz andern Stellung vergleicht, und die in beiden Stellungen aufgesuchten entsprechenden Winkel sämmtlich als ähnliche Ausbildung beweisend betrachtet. Für verschiedene Salze ähnlicher Säuren mit verschiedenem Wassergehalt glaubt er, an allen sei etwas constantes : Prismen von 80 bis 82° Kantenwinkel, und etwas Veränderliches : um so stumpfere Zuschärfungen an den Enden, um je mehr Wasser in dem Salz enthalten sei; nicht allein läfst er dabei unberücksichtigt, dafs die Zuschärfungsflächen bald gleichartig, bald ungleichartig sind, sondern auch, dafs dieselben bald auf den schärferen, bald auf den stumpferen Prismakanten aufgesetzt sind. Es mag hiernach gerechtfertigt erscheinen (1), weder auf Nicklès' krystallographische Angaben, noch auf die Entwicklung der Gesetz-

(1) Vgl. auch Marignac's Urtheil Arch. ph. nat. XII, 286.

mäfsigkeiten specieller einzugehen, welche er gefunden zu haben glaubt: dafs die Salze der Säuren $C_n H_n O_4$ bei entsprechendem Wassergehalt isomorph, bei verschiedenem Wassergehalt hemimorph seien; dafs analoge Aetherarten isomorph oder (was dasselbe sei) paramorph seien; dafs entsprechende Salze analoger organischer Basen isomorph seien; dafs Salze mit derselben organischen Basis und verschiedenen Säuren hemimorph seien; dafs das Glycocoll in zwei verschiedenen Formen vorkomme, und die verschiedenen Salze desselben in zwei Gruppen zerfallen, je nachdem in ihnen das Glycocoll mit der einen oder der andern Form enthalten sei, dafs jedoch die beiden Formen des Glycocolls und alle seine Salze hemimorph seien; dafs die Aepfelsäure mit der Weinsäure wahrscheinlich hemimorph und das saure weins. Ammoniak mit dem sauren äpfels. Ammoniak isomorph sei.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Avogadro (1) hat eine Abhandlung veröffentlicht über die Nothwendigkeit, bei der Untersuchung der specifischen oder Atomvolume zwischen den chemischen Aequivalentgewichten und den Gewichten der *molécules intégrantes* zu unterscheiden. Da das relative Gewicht eines integrirenden Moleküls nicht nothwendig durch das Aequivalentgewicht der Substanz gegeben sei, sondern durch ein Multiplum oder einen aliquoten Theil desselben ausgedrückt sein könne, so sei das wahre Atomvolum keineswegs immer durch den Quotienten aus dem specifischen Gewicht in das Aequivalentgewicht gegeben, sondern es sei ein einfaches Multiplum oder Submultiplum dieses Quotienten. Bei den gasförmigen Elementen sei das Atomvolum stets gleich grofs anzunehmen; bei den andern ergebe sich dasselbe auch nach der Reduction (Multiplication oder Division jenes Quotienten mit 2, 3 o. a.) verschieden, aber so, dafs den electropositiveren Elementen ein gröfseres, den electronegativeren hingegen ein kleineres Atomvolum

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht.

(1) Arch. ph. nat. XI, 285.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht.

zukomme. Avogadro hat gesucht, den electrochemischen Zustand der Körper numerisch auszudrücken, und bezeichnet die dafür angenommenen Zahlen als Affinitätszahlen; er glaubt gefunden zu haben, dafs sich diese Affinitätszahlen unter sich nahezu verhalten, wie die Cubikwurzeln der Atomvolume. Es ist nicht thunlich, hier auf die Begründung und Ausführung dieser Resultate im Einzelnen einzugehen, namentlich da diese Abhandlung fast durchgängig auf frühere Untersuchungen Avogadro's Bezug nimmt.

Naumann hat die von ihm früher (1) ausgesprochene Ansicht über die Condensation der Wasseratome in Mischungen aus Säure und Wasser an Bineau's neueren Versuchen über das spec. Gew. der wässerigen Schwefelsäure geprüft (2). Er fand, dafs diese Ansicht sich zwar für die schwefelsäurereicheren Mischungen bestätigt, aber nicht für die, welche mehr Wasser enthalten als SO_3 + 3 HO.

W. A. Miller (3) hat Pierre's Beobachtungen über das spec. Gewicht und den Siedepunkt verschiedener Flüssigkeiten (4) zu benutzen gesucht, um die von H. Kopp aufgestellten Sätze zu prüfen : dafs die Siedepunkte je zweier analoger Substanzen für eine Zusammensetzungsdifferenz von x C_2H_2 um eine constante Gröfse, etwa x . 19°, verschieden seien, und dafs die specifischen Volume je zweier solcher Sustanzen bei ihren Siedepunkten gleichfalls um eine constante Gröfse, etwa 18,7 (5) verschieden seien. Miller glaubt, dafs diese Annahmen mit den That-

(1) Jahresber. für 1847 u. 1848, 46. — (2) J. pr. Chem. XLVI, 385. — (3) Chem. Soc. Qu. J. I, 363. — (4) Jahresber. f. 1847 und 1848, 60. — (5) Kopp machte früher (Ann. Ch. Pharm. XLI, 79) darauf aufmerksam, dafs die spec. Volume analoger Aethyl- und Methylverbindungen bei *gewöhnlicher* Temperatur um etwa 18,7 verschieden seien; später (Ann. Ch. Pharm. L, 71) ermittelte er die Differenz der spec. Volume für eine Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 und für die *Siedepunktstemperaturen der betreffenden Substanzen* genauer zu etwa 21,8 (die Zahlen für spec. Volume beziehen sich natürlich auf die in diesem Jahresbericht angenommenen Atomgewichte).

sachen in Widerspruch stehen, insofern die aus Pierre's Beobachtungen folgenden Zahlen, welche identisch sein sollten, zu verschieden sich ergeben. Wir theilen hier diese Zahlen mit, und fügen auch die aus H. Kopp's Beobachtungen (1) sich ergebenden bei. Die Vergleichung beider zeigt, dafs den hauptsächlichsten nach Pierre's Beobachtungen stattfindenden Abweichungen durch Kopp's Versuche widersprochen wird, und dafs die Resultate verschiedener Beobachter für dieselben Substanzen bedeutend abweichender sind, als die Differenzen zwischen den einzelnen Zahlen, welche nach Kopp's Ansicht identisch sein sollten.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht.

Es folgt aus der Vergleichung von	für C_2H_2 die Differenz der Siedepuncte nach den Versuchen von Pierre	Kopp	spec. Volume nach den Versuchen von Pierre	Kopp
Alkohol und Holzgeist	12,0°	12,9°	19,3	19,9
Aethyljodid und Methyljodid	26,2	—	17,5	—
Aethylbromid und Methylbromid	27,7	—	20,0	—
Essigs. Aethyloxyd und essigs. Methyloxyd	15,6	18,0	14,7	23,6
Butters. Aethyloxyd und butters. Methyloxyd	16,9	18,9	36,9	28,5
Essigs. Aethyloxyd und ameisens. Aethyloxyd	21,2	19,4	20,0	22,7
Butters. Methyloxyd und essigs. Aethyloxyd	27,9	21,6	7,0	18,8
Butters. Aethyloxyd und essigs. Aethyloxyd	17,4	20,2	13,5	21,1
Butters. Methyloxyd und essigs. Methyloxyd	21,3	19,8	10,4	21,2
Butters. Methyloxyd u. ameisens. Aethyloxyd	24,6	20,5	13,1	20,8
Butters. Aethyloxyd u. ameisens. Aethyloxyd	22,0	20,0	21,0	21,7
Butters. Aethyloxyd und essigs. Methyloxyd	19,8	19,5	19,3	22,0
Amyloxydhydrat und Alkohol	17,8	17,6	20,3	20,3
Amyloxydhydrat und Holzgeist	16,3	16,4	20,1	20,2

Diese Zusammenstellung kann wohl eher zur Begründung als zur Widerlegung von Kopp's Ansicht geeignet betrachtet werden.

Wärmelehre. Wärmequellen. Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen.

Favre und Silbermann (2) haben die Wärmemengen gemessen, welche bei Verbindung von Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel mit einigen Metallen und Me-

(1) Jahresbericht für 1847 und 1848, 65. — (2) Compt. rend. XXVIII, 627; Arch. phys. nat. XI, 124; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 206.

Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen.

talloïden frei werden. Meist mufste die Bestimmung auf indirectem Wege gemacht werden, und es wurde dabei als Grundsatz angenommen, dafs die Wärme, welche bei der Trennung zweier Elemente gebunden wird, der bei der Verbindung dieser Elemente frei werdenden Wärme gerade gleichkommt.

Chlor wurde mit *Wasserstoff* im Calorimeter verbunden, die austretende Salzsäure von viel Wasser absorbirt und das Product als Chlorsilber gewogen. 1 Grm. Wasserstoff entwickelt mit Chlor 23783 Wärmeeinheiten.

Die Verbindung von *Chlor* mit *Metallen* gelang nur beim Kupfer direct. Andere Metalle wurden entweder in verdünnter Salzsäure gelöst oder ihre wasserfreien Oxyde wurden mit verdünnter Salzsäure verbunden. Die zweite Methode kann die erste controliren, sie ist aber allein anwendbar, wenn das Metall von verdünnter Salzsäure nicht angegriffen wird; bei beiden Methoden bleibt das Product in Lösung. Will man die Resultate für den Fall des wasserfreien Products haben, so mufs man die Wärme zufügen, welche bei der Auflösung in Wasser gebunden wird. — Die Verbindungswärme der *Brom-* und *Jodmetalle* kann auf dem nämlichen Wege erhalten werden, oder man zieht von der Verbindungswärme des betreffenden Chlormetalls die Wärmemenge ab, welche bei der Substitution von Chlor an die Stelle von Brom und Jod entwickelt wird.

Die Verbindungswärme der *Metalle mit Schwefel* kann auf ähnlichem Wege abgeleitet werden, wenn die Verbindungswärme von Schwefel mit Wasserstoff vorher gefunden worden ist. Letztere wurde bestimmt aus dem durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf in Wasser gelöste schwefelige Säure hervorgebrachten Wärmeeffect (der chemische Vorgang hierbei ist durch die Formel $SO_2 + aq. + 2\ SH = 2\ HO + 3\ S + aq.$ gegeben). Die Schwefelalkalien wurden durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die überschüssig gelösten Oxyde, die unlöslichen Schwefelmetalle durch gegen-

seitige Zersetzung der Schwefelalkalien und Metallsalze erhalten.

Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen.

Die Verbindungswärme der verschiedenen Metalle mit *Sauerstoff* wurde auf drei verschiedenen Wegen bestimmt : 1) durch Einwirkung von Wasser auf die Alkalimetalle, wo man eine aus drei Effecten, nämlich aus der Verbrennung der Metalle, der Verbindung der Oxyde mit Wasser und der Zersetzung des Wassers, hervorgehende Wärmewirkung beobachtet; 2) durch Lösung eines Metalls in verdünnter Salzsäure; 3) durch Präcipitation eines Metalles durch das andere.

Die Resultate unter Voraussetzung eines wasserfreien Productes sind :

1 Aeq. Metall	entwickelt an Wärmeeinheiten bei Verbindung mit				
	O	Cl	Br	J	S
Kalium . .	—	101527	90319	77414	45672
Natrium . .	—	95485	—	—	—
Zink . .	42450	50296	—	—	20663
Eisen . .	37609	49036	—	—	16788
Wasserstoff .	34462	23783	9322	—3606	2748
Blei . . .	27722	45542	32504	22932	9164
Kupfer . .	22569	30208	—	—	9542
Silber . .	7505	35159	26667	18977	6443

Favre und Silbermann sind der Ansicht, dafs man, um diese Resultate vergleichbar zu machen, sie für den Fall der verdünnten Auflösung reduciren müsse, weil im starren Zustand der Einflufs verschiedener Aggregation der Moleküle sich geltend mache. Berechnet man die Wärmeeffekte für den gelösten Zustand und für 1 Aeq. der Metalle, so zeigen sich zwischen den Chlor-, Jod- und Bromverbindungen u. a. der verschiedenen Metalle constante Unterschiede, von Favre und Silbermann Moduli der Wärmeäquivalente genannt.

Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen.

1 Aequiv. der Metalle	O	Cl	Br	J	S	Unterschied zwischen dem Wärmeäq. d. Metalls und des Kaliums.
Kalium . . .	76239	97658	85814	72625	51003	—
Natrium . .	73509	94988	83200	69800	48343	— 2700
Zink . . .	—	56566	44778	31378	—	— 41200
Eisen . . .	—	52785	40947	27547	—	— 45000
Wasserstoff . .	84462	40192	28404	15004	—	— 57400
Blei . . .	—	42188	30400	1700	—	— 55400
Kupfer . . .	—	35183	23895	9995	—	— 62500
Silber . . .	—	19151	7363	—6037	—	— 78500
Modulus der Substitution eines Metalloïds für Sauerstoff	—	+21400	+9600	—3600	—25200	—

Chlor-, Brom- und Jodsilber sind zwar nicht löslich; man hat jedoch die oben gegebenen Zahlen aus dem salpeters. Silberoxyd berechnen können, da Salpetersäure, Salzsäure u. a. bei ihrer Verbindung mit der nämlichen Basis zu einer *löslichen* Verbindung *gleiche* Wärmemengen entwickeln. Man sieht aus der Tafel, dafs die Wärmemengen, welche Wasserstoff und die Metalle entwickeln, sich ungefähr wie die in der Chemie angenommenen Verwandtschaften verhalten. — Die Mittheilungen, welche Favre und Silbermann nun seit einer Reihe von Jahren von den Resultaten ihrer Untersuchungen über Verbindungswärme machen, gestatten nur selten einen Blick in die experimentelle Methode und den Gang ihrer Berechnungen, wodurch doch allein das Vertrauen in den Werth ihrer Resultate begründet werden könnte. Dagegen sind die oft gewagten Hypothesen, auf welche ihre Schlüsse sich stützen und welche häufig selbst der Herleitung der Zahlenresultate zu Grunde gelegt sind, weniger geeignet, jenen Mangel zu ersetzen, als Mifstrauen zu erwecken.

Favre und Silbermann haben weiter aus der Reaction des Chlors auf Ammoniak gefunden, dafs bei der Vereinigung von Wasserstoff und Stickstoff zu einem Aequivalent Ammoniak 22724 Wärmeeinheiten entwickelt werden.

Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen.

In einer folgenden Arbeit (1) haben Favre und Silbermann die Wärmemengen gemessen, welche bei der Absorption von Gasen durch Kohle frei werden :

			1 Grm. Kohle absorbirte
1 Grm. salzsaures Gas entwickelte	232,5 Wärmeeinh.		69,2 Kubikcent.
1 „ schwefligs. „ „	139,9	„	83,2 „
1 „ kohlens. „ „	129,6	„	45,2 „

Diese Wärmemengen sind gröfser als die bezüglichen latenten Verdampfungswärmen; die letztre ist z. B. für das schwefligsaure Gas = 94,56 Wärmeeinheiten.

Favre und Silbermann fanden ferner

die latente Verdampfungswärme des Jods	= 23,95
Summe der spec. Wärme von 180° bis 107°	7,90
die latente Schmelzwärme	11,71
Summe der spec. Wärme von 107 bis 20°	4,71
Unterschied der Wärme im dampfförm. Jod von 180° und im starren Jod von 20°	= 48,27

Spec. Wärme des flüssigen Jod = 0,10822
Spec. Wärme des festen Jod = 0,05412 (Regnault).

Wie beim Wasser, so ist auch hier die spec. Wärme des starren Körpers halb so grofs, als die des flüssigen.

In einem der *British Association* erstatteten Bericht über die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen bemerkt Andrews (2), dafs jede Aenderung des molekularen Zustandes der Materie mit einer Entwickelung oder Bindung von Wärme begleitet sei, und dafs die Menge der entbundenen oder gebundenen Wärme in einem bestimmten Verhältnifs zu dem Betrage der mechanischen oder chemischen Thätigkeit stehe. Im Einzelnen stellt er die folgenden Sätze auf : Eine Lösung von Salz in Wasser ist immer von Wärmebindung begleitet. Wenn gleiche Gewichte des nämlichen Salzes nach einander in der nämlichen Flüssigkeit gelöst werden, so nimmt die Menge der gebundenen Wärme bei jedem neuen Zusatz von Salz ab. — Löst man ein Salz in einer Flüssigkeit, welche bereits

(1) Compt. rend. XXIX, 449; Instit. 1850, 43; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 209. — (2) Chem. Gaz. 1849, 407; Instit. 1849, 382; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 210.

Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen.

andere Salze gelöst enthält, so wird weniger Wärme gebunden, als wenn man das Salz in reinem Wasser löst. Bei der Lösung von Salzen in verdünnten Mineralsäuren wird im Allgemeinen mehr Wärme gebunden, als bei der Lösung in Wasser. — Die Menge der bei der Verbindung von Säuren mit Basen frei werdenden Wärme wird durch die Basis, nicht durch die Säure bestimmt. Ein Aequivalent einer Basis entwickelt bei seiner Verbindung mit verschiedenen Säuren immer nahe dieselbe Menge Wärme. — Wenn ein neutrales Salz in ein saures verwandelt wird, durch Verbindung mit einem oder mehreren Aequivalenten Säure, so wird keine Wärme frei (1), ebensowenig bei der Vereinigung zweier neutralen Salze zu einem Doppelsalze. — Wenn dagegen ein neutrales Salz in ein basisches verwandelt wird, wird Wärme frei. — Bildet sich bei der Mischung zweier neutralen Salze ein Niederschlag, so wird jedesmal eine, wenn auch geringe, doch ganz bestimmte Wärmemenge frei. — Derselbe Bericht gab Resultate bezüglich der Verbindung der Metalle mit Säuren, mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod. Als ein Beispiel, dafs Körper in verschiedenen allotropischen Zuständen bei Eingehung der nämlichen chemischen Verbindung ungleiche Wärmemengen entbinden, führt Andrews an, dafs die Verbrennungswärme der Holzkohle = 8080, des Graphits = 7778, des Diamants = 7824 sei.

Mechanisches Aequivalent der Wärme.

Mayer (2) hat, in Beantwortung der schon im vorjährigen Berichte erwähnten Reclamation von Seiten Joule's (3), dargethan, dafs er nicht nur im Jahre 1842 zuerst den Satz der Aequivalenz von Wärme und mechanischer Kraft ausgesprochen und den numerischen Werth angegeben, sondern dafs er sich auch hierbei auf unbezweifelte und allgemein bekannte physikalische Data gestützt hat.

(1) Hiermit stimmen keineswegs die von Favre und Silbermann gefundenen Resultate, vergl. Jahresber. für 1847 u. 1848, 52 und 58. — (2) Compt. rend. XXIX, 534. — (3) Compt. rend. XXVIII, 132 u. 199.

Mechanisches Aequivalent der Wärme.

Joule hat unterdessen den Apparat, mittelst dessen er das mechanische Aequivalent der Wärme durch Reibung in Wasser, Oel und Quecksilber bestimmte (1), etwas verbessert, und hat im Mittel aus 40 Versuchen nunmehr das Wärmeäquivalent = 423,3 Metergramme gefunden (2); er glaubt, dafs diese Zahl sich höchstens um $\frac{1}{200}$ ihres Werthes von der Wahrheit entfernt. — Als Resultat seiner Untersuchungen betrachtet Joule folgende Punkte als ausgemacht : 1) Die Versuche über Reibung der Flüssigkeiten bestätigen die Ansichten und Beobachtungen von Davy und Rumford, wonach die Wärme nicht ein Stoff, sondern ein mechanischer Effect ist. 2) Da die Wärmeeffecte bei Verdichtung und Verdünnung der Luft Aequivalente der aufgewendeten mechanischen Kraft sind, so beweist diefs, dafs die Wärme der elastischen Flüssigkeiten nur in der lebendigen Kraft ihrer Theilchen besteht. 3) Der Nullpunkt der Wärme, wie er aus der Ausdehnung der Gase sich ergiebt, liegt 278°,5 unter dem Gefrierpunkt des Wassers. — Es wäre zu wünschen, dafs Joule seine Schlüsse etwas näher erläutert hätte. Seine Ableitung der spec. Wärme der Gase aus der mechanischen Wirkung, welche sie ausüben, führt zu Resultaten, welche bedeutend von denjenigen der Beobachtung (de la Roche und Berard) abweichen.

Ausdehnung durch die Wärme.

Regnault (3) fand das Verhältnifs der Ausdehnungscoëfficienten von atmosphärischer Luft unter nahe gewöhnlichem Luftdruck und von solcher unter dem etwa 2,4fachen Druck zwischen 0° und — 87°,9 wie 0,003665 zu 0,0036754; das Verhältnifs der Ausdehnungscoëfficienten von atmosphärischer Luft und Wasserstoffgas innerhalb derselben Temperaturgrenzen wie 0,003665 zu 0,0036467.

Spec. Wärme Schmelzen; latente Schmelzwärme.

Regnault ist bekanntlich durch seine Untersuchungen über die specifische Wärme zu der Folgerung geführt

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 56. — (2) Report of the 18. Brit. Assoc., Not. and abstr. 21. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXVI, 257; Compt. rend. XXVIII, 325; Instit. 1849, 90; Pogg. Ann. LXXVII, 99; J. pr. Chem. XLVII, 188.

Spec. Wärme; Schmelzen; latente Schmelzwärme.

worden, nicht nur in dem Silberoxyd, sondern auch in dem Kali und dem Natron habe man auf 1 Atom Sauerstoff 2 Atome Metall anzunehmen, so dafs diese Oxyde hinsichtlich der atomistischen Zusammensetzung dem Kupferoxydul entsprechen; das Atomgewicht des Silbers, des Kaliums und des Natriums sei also (in Beziehung auf das des Sauerstoffs, Bleis u. a.) nur halb so grofs anzunehmen, als es sonst gewöhnlich und auch in diesem Jahresbericht angenommen wird. Der Grund für diese Annahme ist, dafs nach ihr das Gesetz, bei den Elementen und bei ähnlich zusammengesetzten chemischen Verbindungen verhalten sich die specifischen Wärmen annähernd umgekehrt wie die Atomgewichte, auch noch für Körper Gültigkeit hat, bei welchen es sich nicht bestätigt, falls man ihnen die gewöhnlichen Atomgewichte und atomistischen Formeln beilegt. Zur Unterstützung seiner Annahme führt er jetzt (1) Versuche an, welche er über die spec. Wärme des Kaliums ausgeführt hat. Diese mufs bei niederen Temperaturen bestimmt werden, weil bei gewöhnlicher Temperatur das Kalium schon weich ist und einen Theil seiner Schmelzwärme gebunden enthält. Regnault stellte die Versuche so an, dafs er bekannte Mengen von Kalium oder von Blei durch Umgebung mit fester Kohlensäure erkaltete, und die Temperaturerniedrigungen bestimmte, welche sie dann in einem bekannten Gewichte Steinöl hervorbrachten. Er fand so die spec. Wärme des Kaliums 5,83; 5,77; 5,40 mal gröfser als die des Bleis (letztere Bestimmung betrachtet er als die sicherste); das Atomgewicht des Bleis ist 2,64 mal gröfser als das des Kaliums, wenn man der gewöhnlichen Annahme für letzteres folgt, aber 5,29 mal gröfser, wenn man Regnault's oben besprochener Annahme beitritt, und im letztern Fall hätte also das oben erwähnte Gesetz auch

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVI, 261; Compt. rend. XXVIII, 325; Instit. 1849, 81; Pogg. Ann. LXXVII, 99; J. pr. Chem. XLVII, 121; Pharm. Centr. 1849, 369.

Spec. Wärme; Schmelzen; latente Schmelzwärme.

für das Kalium Gültigkeit. — In ähnlicher Weise und unter der Voraussetzung, das Blei habe auch bei niedrigen Temperaturen eine von der zwischen 0 und + 100° gefundenen (0,0314) nicht merklich verschiedene spec. Wärme, fand Regnault die spec. Wärme des Phosphors zwischen — 78° und + 10° = 0,1740, die des Eises innerhalb derselben Temperaturgrenzen = 0,474.

Direct bestimmte Regnault (1) die spec. Wärme des Bleis zwischen — 77°,75 und + 10° = 0,03065. — Aus Versuchen, wobei bis auf — 77°,75 erkaltetes Quecksilber in Wasser von etwa mittlerer Temperatur gebracht und die Temperaturerniedrigung bestimmt wurde, ergab sich unter Voraussetzung, dafs die spec. Wärme des flüssigen Quecksilbers zwischen — 40° und der mittleren Temperatur eben so grofs sei, als zwischen der letztern und + 100° (0,03332), und dafs die latente Schmelzwärme des Quecksilbers nach Person (2) = 2,82 sei, die spec. Wärme des festen Quecksilbers zwischen — 40° und — 77°,75 zu 0,3136 und 0,03247. — Die von Andrews (3) für das Brom gefundene spec. Wärme (0,107 zwischen 45° und 11°) stimmt nicht mit dem Dulong-Petit'schen Gesetz; Regnault stellte auch hierüber neue Versuche an. Die spec. Wärme des flüssigen Broms (dessen Gefrierpunkt bei — 7°,32 lag) fand er = 0,11294 zwischen + 58° und + 13°, = 0,11094 zwischen + 48° und + 10°, = 0,10513 zwischen + 10 und — 6°. Aus Versuchen, wobei die durch verschieden stark erkaltetes festes Brom in dem Wasser des Calorimeters hervorgebrachte Temperaturerniedrigung bestimmt wurde, folgerte er die spec. Wärme des festen Broms zwischen — 78° und — 20° im Mittel zu 0,08432, die latente Schmelzwärme desselben zu 16,185. Erstere Zahl stimmt mit dem Dulong-Petit'schen Gesetz, wenn

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVI, 268; Pogg. Ann. LXXVIII, 118; J. pr. Chem. XLVII, 468; Pharm. Centr. 1849, 614. — (2) Jahresber. für 1847 und 1848, 77. — (3) Jahresber. für 1847 und 1848, 86.

Spec. Wärme; Schmelzen; latente Schmelzwärme.

man als Atomgewicht des Chlors die Hälfte des Aequivalentgewichts desselben betrachtet.

Im Anschluſs an seine früheren Untersuchungen (1) hat Person (2) Genaueres (mit seinen älteren Angaben nicht immer Uebereinstimmendes) über die specifische Wärme und die latente Schmelzwärme mitgetheilt.

Für das krystallisirte Chlorcalcium (CaCl, 6 HO) fand er den Schmelzpunkt bei 28°,5, die specifische Wärme des festen Salzes (unter 0°) = 0,345, des flüssigen (im Mittel zwischen 80 und 33°,5) = 0,555. Die latente Schmelzwärme fand er = 40,70; sie berechnet sich aus den vorhergehenden Daten nach Person's Formel (3) zu 39,58.

Für das krystallisirte phosphors. Natron (2 NaO, HO, PO_5 + 24 HO) fand er den Schmelzpunkt bei 36°,4, die spec. Wärme des festen Salzes unter 0° = 0,4077. Geschmolzenes und wieder erstarrtes Salz zeigte eine gröſsere und veränderliche spec. Wärme, 0,676 bis 0,776; nach Person, weil bei dem Erstarren sich nicht dieselbe chemische Verbindung bildet, welche in dem krystallisirten Salz enthalten ist. Diese letztere chemische Verbindung bilde sich nur dann bei dem Erstarren geschmolzenen Salzes, wenn etwas überschüssiges Wasser vorhanden sei; die Versuche über die spec. Wärme des flüssigen Salzes und die latente Schmelzwärme stellte er deſshalb auch so an, daſs etwas überschüssiges Wasser vorhanden war, dessen Anwesenheit er in Rechnung brachte. So fand er die spec. Wärme des flüssigen Salzes zwischen 80 und 40° = 0,7467, die latente Schmelzwärme = 66,80; er berechnet sie nach seiner Formel zu 66,48. — Person macht noch darauf aufmerksam, daſs das krystallisirte phosphors. Natron dieselbe spec. Wärme hat, wie sie ein gleich zusammengesetztes Gemenge von Eis und wasserfreiem phosphors. Natron (pyrophosphors.

(1) Vergl. Jahresber. für 1847 u. 1848, 72 ff. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 250; im Ausz. Compt. rend. XXIX, 300. — (3) Jahresber. für 1847 u. 1848, 73.

Natron) zeigen würde, und er macht es wahrscheinlich, dafs dasselbe auch für die spec. Wärme im flüssigen Zustand und für die latente Schmelzwärme gelten möge. — Bei der Mengung von 100 Grm. krystallisirtem phosphors. Natron mit 80 Grm. krystallisirtem Chlorcalcium (beide fein gepulvert) trat eine Temperaturerniedrigung von + 20 bis zu — 29° ein.

Spec. Wärme; Schmelzen; latente Schmelzwärme.

Person fand, dafs durch Zusammenschmelzen von 1 Aequivalent salpeters. Kali mit 1 Aequivalent salpeters. Natron eine Masse von constantem Schmelzpunkt (219°,8 des Luftthermometers) erhalten wird. Die spec. Wärme dieser Masse unter 60° fand er = 0,235, der geschmolzenen zwischen 340° und 230° = 0,352; die latente Schmelzwärme berechnet sich hieraus zu 44,5. Die letztere ergab sich bei der Beobachtung gröfser, = 51,4, aber er bemerkt, dafs das Doppelsalz bei dem Erkalten eine ähnliche Erscheinung zeige, wie gewisse Legirungen (1), nämlich unter dem Erstarrungspunkt plötzlich Wärme frei werden zu lassen; bringe man diese Wärmequantität, welche durch eine Aenderung in der Molekularconstitution erst unter dem Erstarrungspunkt in Freiheit gesetzt werde, in Abrechnung, so stimme die beobachtete latente Schmelzwärme gut mit der berechneten. — Person berechnet die latente Schmelzwärme des Doppelsalzes auch noch in anderer Weise, aus den latenten Schmelzwärmen, welche dem salpeters. Kali und salpeters. Natron bei 219°,8 zuzuschreiben seien. Wir haben die Art, wie er solche Berechnungen ausführt, schon früher in Beziehung auf einen ganz analogen Fall mitgetheilt (2).

Für käufliches gelbes Bienenwachs fand er den Schmelzpunkt bei 61°,8, die spec. Wärme = 0,499 zwischen 100 und 65°; = 1,72 zwischen 58 und 42°; = 0,82 zwischen 42 und 26°; = 0,504 zwischen 26 und 6°; = 0,4287 zwi-

(1) Vergl. Jahresber. für 1847 und 1848, 83. — (2) Jahresber. für 1847 und 1848, 76.

Spec. Wärme; Schmelzen; latente Schmelzwärme.

schen 3 und — 21°. Person bemerkt mit Recht, dafs hier die Wärme, welche der Versuch als spec. Wärme des festen Körpers anzugeben scheint, aufser dieser auch latente, zur Erweichung oder anfangenden Schmelzung dienende enthält, und dafs bei solchen Körpern, wie Wachs, die eigentliche spec. Wärme für den festen Zustand nur bei sehr niedrigen Temperaturen, und vielleicht auch dann nicht dem Einflufs der Schmelzwärme ganz entzogen, bestimmt werden könne. — Wallrath verhält sich dem Wachs ähnlich; für ersteres fand Person den Schmelzpunkt bei 42°,7, die spec. Wärme = 0,5292 zwischen 100 und 44°, = 0,3855 zwischen 3 und — 21°.

Person erläutert noch seine Ansichten über die Beziehungen zwischen latenter Schmelzwärme und der spec. Wärme im festen und im flüssigen Zustand, und zwischen latenter Schmelzwärme und dem Elasticitätscoëfficienten. Er hatte früher gefunden (1), dafs die latente Schmelzwärme mehrerer nichtmetallischer Substanzen durch die Formel $l = (160 + t)\,d$ ausgedrückt wird, wo l die latente Schmelzwärme, t den Schmelzpunkt, d die Differenz der spec. Wärmen des Körpers im festen und flüssigen Zustande bedeutet. Er hatte weiter gefunden (2), dafs für mehrere Metalle ein Zusammenhang zwischen der latenten Schmelzwärme und dem Elasticitätscoëfficienten existirt, welcher durch die Formel $l : l_1 = q\left(1 + \frac{2}{\sqrt{p}}\right) : q_1\left(1 + \frac{2}{\sqrt{p_1}}\right)$ ausgedrückt werden kann (q und q_1 bedeuten die Elasticitätscoëfficienten, p und p_1 die spec. Gewichte, l und l_1 die latenten Schmelzwärmen zweier Metalle); aus letzterer Formel leitet er, mit Einführung eines Coëfficienten, welchen er aus den mit dem Zink angestellten Beobachtungen bestimmt, den Ausdruck $l = 0{,}001669\left(1 + \frac{2}{\sqrt{p}}\right)$ ab. Für

(1) Vergl. Jahresbericht für 1847 und 1848, 72 ff. — (2) Vergl. daselbst, 132.

die latente Schmelzwärme eines Körpers giebt er nun die allgemeine Formel :

Spec. Wärme; Schmelzen; latente Schmelzwärme.

$$l = (160 + t)\, d + 0{,}001669 \left(1 + \frac{2}{\sqrt{p}}\right),$$

wo der zweite Theil hinter dem Gleichheitszeichen angebe, wie viel Wärme nöthig sei, um die Moleküle zu trennen und den Körper flüssig zu machen, während der erste angebe, wie viel Wärme nöthig sei, die Moleküle zu modificiren oder selbst weiter zu spalten; der erste Theil verschwinde bei den Metallen, wo erfahrungsgemäfs d = 0 ist, der zweite Theil habe einen nur kleinen Werth bei den nicht metallischen Substanzen, welche nur geringe Tenacität besitzen.

Person beschreibt weiter ein Calorimeter, für welches jede Correction wegen des Einflusses der Temperatur der Umgebung dadurch möglichst vermieden werden soll, dafs das Calorimeter selbst in einigem Abstand von einer Schicht Wasser umgeben ist, dessen Temperatur immer mit der des Wassers im Calorimeter gleich erhalten werden soll; bezüglich des Näheren müssen wir auf die Abhandlung und die ihr beigegebene Abbildung verweisen.

Einwirkung starker Hitze auf verschiedene Körper.

Versuche über die Einwirkung starker Hitze auf verschiedene Körper hat Despretz angestellt. — In einer ersten Versuchsreihe (1) liefs er die Wirkungen verschiedener Wärmequellen — einer Batterie von 185 Bunsen'schen Paaren gewöhnlicher Gröfse, eines Brennglases von 90 Centimeter Durchmesser und einer Wasserstoffgasflamme — sich gegenseitig unterstützen. Unter dem Einflufs der Batterie allein wurde Magnesia teigartig; unter dem Einflufs der Batterie und des Brennglases verflüchtigte sich die Magnesia in weifsen Dämpfen, und nadelförmige Stücke von Anthracit (1 Millimeter Dicke auf 3 Centimeter Länge) bogen sich; unter dem Einflufs der Batterie, des Brennglases und der Wasserstoffflamme schien der Anthracit zu

(1) Compt. rend. XXVIII, 755; Instit. 1849, 198.

Einwirkung starker Hitze auf verschiedene Körper.

schmelzen. — In einer zweiten Versuchsreihe (1) liefs er 496 Bunsen'sche Paare, die in vier Reihen so disponirt waren, dafs sie wie 124 Paare von der vierfachen Gröfse wirkten, im luftverdünnten Raume auf ein Stäbchen von Zuckerkohle (4 Millimeter Dicke auf 5 Centimeter Länge) einwirken. Die Kohle verflüchtigte sich, und setzte sich an den Wandungen des Glases als schwarzes krystallinisches Pulver ab. — In einer dritten Versuchsreihe (2) wandte er 600 Bunsen'sche Paare an, die in sechs Reihen disponirt waren. Silicium schmolz mit Leichtigkeit zu einer Kugel und ritzte dann das Glas; Boron ist schmelzbarer und flüchtiger (die Versuche mit diesen beiden Substanzen wurden in Stickgas angestellt). Titan (aus Chlortitan als bräunliches Pulver dargestellt), in einem Tiegel von Zuckerkohle unter der Glocke der Luftpumpe erhitzt, verflüchtigte sich gröfstentheils, und bildete auf einer darüber befindlichen Porcellanschale einen rothbraunen metallglänzenden Beschlag; in Stickgas war dieser Beschlag schön blau; der nicht verflüchtigte Theil bildete weifse oder weifsgelbe Blättchen und Kügelchen von blafsgoldgelber Schliffläche, deren Härte geringer war als die des Wolframmetalls, aber etwa gleich der des Corunds. Wolframmetall, in Stickgas ebenso erhitzt, bildete auf dem darüber befindlichen Porcellan einen schwachen bräunlichen Beschlag, und schmolz zu einer harten Masse, deren Bruch dem des gehärteten Stahls ähnlich war, und welche selbst glatte Flächen von Rubin ritzte. 80 Gramm Palladium, 250 Gramm Platin kamen mit Leichtigkeit zum Schmelzen. — In einer vierten Versuchsreihe (3) kam er zu den Resultaten : dafs im luftleeren Raume und unter dem Einflufs von 500 bis 600 Bunsen'schen Paaren, die in 5 oder 6 Reihen disponirt sind, die Kohle sich offenbar verflüchtigt; dafs in einem

(1) Compt. rend. XXIX, 48; Instit. 1849, 225. — (2) Compt. rend. XXIX, 545; Instit. 1849, 369. — (3) Compt. rend. XXIX, 709; im Ausz. Instit. 1849, 401.

Gas die Verflüchtigung langsamer vor sich geht, aber gleichfalls statt findet; dafs bei der so hervorgebrachten Temperatur die Kohle gebogen, zusammengeschweifst und geschmolzen werden kann; dafs jede Art von Kohle um so weicher wird, um je längere Zeit sie der Hitze ausgesetzt ist, und dafs sie sich zuletzt in Graphit verwandelt; dafs der reinste Graphit sich allmälig verflüchtigt, wie andere Kohle, und dafs der bei einem solchen Versuch unverflüchtigt zurückbleibende Theil immer noch Graphit ist; dafs der Diamant unter dem Einflufs solcher Hitze sich, wie jede Kohle, in Graphit verwandelt (1), und, wie jede Kohle, bei hinlänglich langem Erhitzen kleine geschmolzne Kügelchen giebt; dafs es endlich unwahrscheinlich ist, den Diamant als durch Einwirkung starker Hitze auf organische oder kohleartige Substanzen gebildet zu betrachten.

Einwirkung starker Hitze auf verschiedene Körper.

Sieden.

Regnault (2) hat den Siedepunkt der Kohlensäure und des Stickoxyduls bestimmt. Ein Luftthermometer, dessen Reservoir mit fester, an der Luft verdampfender Kohlensäure umgeben war, zeigte in verschiedenen Versuchen $-77^{\circ},92$ (bei $767^{mm},3$ Barometerstand), $-77^{\circ},75$, $-78^{\circ},16$ (welche letztere Bestimmung Regnault als die richtigste betrachtet); in einem freiwillig verdampfenden Gemenge von fester Kohlensäure und Aether zeigte das Thermometer nahe dieselbe Temperatur, $-78^{\circ},26$. Dafs ein solches Gemenge bei Versuchen, wo Körper stark abgekühlt werden sollen, bessere Dienste leistet, als Kohlensäure allein, beruht darauf, dafs es die Wärme besser leitet. — Das an der Luft verdampfende flüssige Stickoxydul zeigte constant $-87^{\circ},904$; wie bei diesem Körper sich der Siedepunkt je nach dem Barometerstand ändert, will Regnault noch untersuchen.

Latente Wärme des Wasserdampfs.

Nach Joule (3) werden von den 536° latenter Wärme des bei 100° gesättigten Dampfes 42° als leben-

(1) Vergl. Jacquelain's Versuche im Jahresber. für 1847 und 1848, 333. — (2) In der S. 29 angef. Abhandl. — (3) Instit. 1849, 368.

Latente Wärme des Wasserdampfs.

dige Kraft durch den Druck und die übrigen 494° als eigentliche Verdampfungswärme verwendet; so dafs in einer atmosphärischen Maschine ohne Expansion von 536°, welche der Kessel erhält, 494° in den Condensator übergehen und nur 42° nutzbar gemacht werden. —

Sphäroidaler Zustand.

Boutigny (1) hat die Thatsache constatirt, dafs man die Hand in geschmolzenes Eisen, Bronze oder Blei, ohne sich zu verbrennen, eintauchen kann (2). Der Versuch gelinge vorzugsweise, wenn die Haut feucht sei; am besten, wenn die Hand mit Seife gerieben und so geglättet, und dann im Augenblicke vor dem Versuch in eine kalte mit schwefliger Säure gesättigte Lösung von Salmiak, oder auch nur in wässrige Salmiaklösung getaucht werde. Boutigny erklärt die Thatsache dahin, die Hand komme mit dem geschmolzenen Metall nicht in unmittelbare Berührung, sofern die Feuchtigkeit der ersteren sofort in den sphäroidalen Zustand (vergl. den Jahresbericht für 1847 und 1848, S. 92) übergehe. — Er berichtet weiter (3), dafs ein mit Wasser benetzter Finger in geschmolznem Blei die Temperatur des in sphäroidalem Zustand befindlichen Wassers empfinde, ein mit Alkohol benetzter eine sehr mäfsige Wärme, ein mit Aether benetzter ein angenehmes Gefühl von Kälte (mit geschmolznem Eisen lassen sich diese Versuche nicht anstellen, da Alkohol oder Aether sich darin entzündet). Boutigny spricht die Ansicht aus, die im sphäroidalen Zustand befindlichen Körper seien durch eine Schicht Materie begränzt, deren Moleküle in einer solchen Weise mit einander verbunden seien, dafs man jene Schicht

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 54; Compt. rend. XXVIII, 593; J. pharm. [3] XVI, 24; Ann. Ch. Pharm. LXXI, 295; Phil. Mag. [3] XXXV, 60. — (2) Frühere Beobachtungen hierüber vergl. in Gehler's physik. Wörterbuch, neue Bearbeit. X, 503; Plücker's bestätigende Versuche mit geschmolzenem Eisen Pogg. Ann. LXXVIII, 425; Phil. Mag. [3] XXXVI, 137; Instit. 1850, 111; Arch. ph. nat. XIII, 140. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 158; Compt. rend. XXIX, 471; J. pharm. [3] XVI, 424.

Sphäroidaler Zustand.

mit einer starren Hülle vergleichen könne, welche durchsichtig, unendlich dünn und sehr elastisch sei. Er sucht dies durch die Beobachtung zu beweisen, dafs die in dem Innern einer Flüssigkeit, welche sich im sphäroidalen Zustand befindet, statthabenden und durch fein zertheilte feste Körper, z. B. Kohle, nachweisbaren Strömungen sich nie bis in jene äufserste Schicht erstrecken.

Spannkraft der Dämpfe.

Groshans (1) hat Bemerkungen über die entsprechenden Temperaturen, die Siede- und Gefrierpunkte der Körper mitgetheilt. Bezeichnet man für Wasser die Dampfelasticität mit p, die Dampfdichte (die bei dem Siedepunkt und unter $0^m,76$ Druck = 1) mit d, irgend eine Temperatur mit t, und den Ausdehnungscoëfficienten mit c, so ist $p = d \frac{1 + ct}{1 + c \cdot 100}$. Ist bei einem andern Körper die Dampfdichte (gleichfalls die bei dem Siedepunkt und unter $0^m,76$ Druck = 1) = d, der Siedepunkt = E, und irgend eine t entsprechende Temperatur = T, so hat man $p = d \frac{1 + cT}{1 + cE}$. Da bei entsprechenden Temperaturen p denselben Werth in beiden Formeln hat, so besitzt auch d einen gleichen Werth in beiden, und es folgt $\frac{1 + ct}{1 + c \cdot 100} = \frac{1 + cT}{1 + cE}$, woraus sich weiter die Formeln ergeben :

$$T = \frac{(1 + cE)(1 + ct)}{(1 + c \cdot 100)c} - \frac{1}{c} \qquad (1)$$

$$t = \frac{(1 + c \cdot 100)(1 + cT)}{(1 + cE)c} - \frac{1}{c} \qquad (2)$$

$$E = \frac{(1 + c \cdot 100)(1 + cT)}{(1 + ct)c} - \frac{1}{c} \qquad (3)$$

Mittelst dieser Formeln kann man alle entsprechenden Temperaturen bestimmen, wenn der Siedepunkt E bekannt ist; und umgekehrt, wenn eine einzige entsprechende Tem-

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 112.

Spannkraft der Dämpfe.

peratur beobachtet worden ist, so läfst sich daraus der Siedepunkt ableiten.

Groshans macht weiter darauf aufmerksam, dafs bei mehreren Körpern, wenn man für diese mittelst Formel 1 die Temperatur sucht, welche der Temperatur 0° bei dem Wasser entsprechend ist, Temperaturen gefunden werden, welche mit den Gefrierpunkten dieser Körper nahe übereinstimmen; mit andern Worten, dafs hiernach die Spannkraft der Dämpfe vieler Körper bei ihrem Gefrierpunkt gleich ist der des Wassers bei demselben Punkt.

Er glaubt weiter noch neue Gesetzmäfsigkeiten hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen Dampfdichte, Siedepunkt und Atomgewicht, und zwischen Siedepunkt und atomistischer Constitution zu finden, welche indefs er selbst als nur auf wenige Substanzen sich erstreckend betrachtet und auch bei diesen nur mittelst sehr willkürlicher Voraussetzungen zu stützen sucht. Wir müssen hinsichtlich derselben auf die Abhandlung verweisen.

In Beziehung auf Abhängigkeiten zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt vergl. auch S. 22.

Brame (1) hat den Schwefel im Zustande sehr feiner Zertheilung, von ihm Schwefelbläschen (*utricules de soufre*; vergl. S. 11) genannt, als Reagenz auf Quecksilberdampf angewendet, und hierfür viel empfindlicher gefunden, als Goldblatt. Er will so gefunden haben, dafs der Quecksilberdampf bei 12° sich höher als 1 Meter erhebe, dafs er selbst bei 8° keine begrenzte Atmosphäre zu haben scheine, dafs er bei gewöhnlicher Temperatur aus Amalgamen und Quecksilbersalben ausdünste, dafs er sich bei Gegenwart von Schwefeldampf und Luft nach dem Gesetz der Mischung von Gasen verbreite, dafs er dagegen in Gegenwart von Luft und Joddampf, sowie bei Gegenwart des sich dann bildenden Jodquecksilberdampfs jenem Gesetze nicht zu folgen scheine.

(1) Instit. 1849, 403.

Spannkraft des Wasserdampfs in der Luft.

Regnault hatte bei seiner Arbeit über die Spannkraft des Wasserdampfes im leeren Raum und in der Luft die erstere constant etwas gröfser gefunden (1); jedoch zugleich erklärt, dafs der geringe Unterschied (½ Millim. etwa) leicht auf einem constanten Fehler beruhen könne, den er noch nicht aufzufinden vermocht. Victor Pierre (2) hat es versucht, diese Frage zu entscheiden; seine Methode scheint jedoch hierzu wenig geeignet, da die Fehlergrenzen bedeutend weiter sind als bei Regnault. In der That schienen die ersten Resultate auf einen gröfseren Unterschied zwischen der Spannkraft im leeren Raume und in der Luft hinzudeuten, als Regnault gefunden. Dagegen sprechen 90 später publicirte (3) Messungen, welche bei gewöhnlicher Temperaturen (zwischen 10 und 20°) angestellt und darum weniger Fehlern unterworfen sind, für Gleichheit der Dampfspannung in der Leere und in der Luft.

Hopkins (4) macht darauf aufmerksam, dafs, wenn man die Gewichtsmenge Dampf in einer Luftsäule, von der Erdoberfläche an aufwärts gerechnet, nach der Spannkraft, welche der Dampf an der Erdoberfläche hat, berechnen wollte, man ein viel zu grofses Resultat erhalten würde. Die Spannkraft und Dichte des Wasserdampfs an der Oberfläche sei nicht nur eine Folge des Druckes der auf ihm lastenden Dampfsäule, sondern auch des Widerstandes der mit ihm gemengten Luft, welcher eine schnellere Verbreitung des Dampfes hindere.

Wenn gleich die meteorologischen Erfahrungen nicht in das Bereich dieser Berichte gehören, so sind doch die von Dove (5) gefundenen und auf zahlreiche gute Beobachtungen in allen Zonen gestützten Resultate über den Dampfgehalt der Atmosphäre und den Gang der barometrischen Schwankungen von zu grofsem Interesse,

(1) Ann. ch. phys. [3] XV, 129; Pogg. Ann. LXV, 141. — (2) Wien. Acad. Ber. 1849, April, 267. — (3) Wien. Acad. Ber. 1849, Juni und Juli, 30. — (4) Instit. 1849, 351. — (5) Pogg. Ann. LXXVII, 369; Berl. Acad. Ber. 1849, 145; Instit. 1849, 348; Arch. ph. nat. XII, 305.

Spannkraft des Wasserdampfs in der Luft.

um hier nicht eine Stelle zu finden. Da der Wasserdampf sich vorzugsweise aus den grofsen Wasserflächen der Meere und Seeen in die Atmosphäre erhebt und über die Länder verbreitet, letztere aber im Sommer, ihrer höheren Erwärmungsfähigkeit wegen, weniger Veranlassung zu Niederschlägen geben als im Winter, so gelangt Dove zu dem Satz : im Sommer ist der Wassergehalt der Luft über dem Lande und dem Meere wenig verschieden, im Winter dagegen nimmt derselbe von der Küste nach dem Innern der Continente hin ab. In der That unterscheidet sich in den wärmsten Monaten die Dampfelasticität an den Küsten unter gleicher Breite von der im Innern der Continente nur wenig, übertrifft sie dagegen bedeutend im Winter. In Cornwall ist sie im Januar 3'''; im Innern von Asien nur 0''',5. — Ferner fand Dove, dafs an allen Beobachtungsorten (die Tabellen (1) geben die Monatsmittel des Dampfdrucks, des ganzen atmosphärischen Druckes, und des Druckes der trocknen Luft an 74 Stationen von Europa, Amerika und Asien, auf der nördlichen wie auf der südlichen Halbkugel) der heifsen und gemäfsigten Zone die Elasticität der in der Luft enthaltenen Wasserdämpfe mit steigender Temperatur zunimmt, dafs diese Zunahme von den kälteren nach den wärmeren Monaten hin in der Gegend der Moussons, besonders nach der nördlichen Grenze hin, am Bedeutendsten, in Nordamerika in gleicher Breite etwas erheblicher als in Europa ist, weil dort die Windrichtung in den Sommermonaten südlicher ist als im Winter, während in Europa das Umgekehrte statt hat. — Dove hat bereits in früheren Arbeiten darauf aufmerksam gemacht, wie förderlich es sei, bei Betrachtungen über den atmosphärischen Druck den Druck des Dampfes von dem der trocknen Luft zu sondern, und wie sich hierdurch z. B. die so verschieden gestalteten täglichen (2) und jährlichen (3) Barometerschwankungen des

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 383 bis 396. — (2) Pogg. Ann. XXII, 219 und 234; LXX, 372. — (3) Pogg. Ann. LVIII, 177.

See- und Binnen- so wie des gemischten Klimas unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt bringen lassen. Die Zweckmäfsigkeit, ja die Nothwendigkeit dieser Betrachtungsweise hat sich aufs Neue herausgestellt. Das mit dem Minimum des atmosphärischen Druckes der nördlichen Erdhälfte in unserm Sommer der Zeit nach correspondirende Maximum der südlichen compensirt jenes nicht; über Asien fehlt mehr, als südlich ersetzt wird. Es mufs also hier neben dem Austausch der Luft zwischen beiden Hemisphären noch ein seitlicher Abflufs stattfinden. Um die Gröfse dieses Austausches zu würdigen, mufs der Antheil eliminirt werden, welcher zu einer Zeit die Quecksilbersäule mittragen hilft, zu einer andern tropfbarflüssig unter dem Gefäfs des Barometers hinfliefst. Obgleich in allen Breiten die Dampfmenge von den kälteren nach den wärmeren Monaten hin zunimmt, so würde sie für die ganze Erde zu jeder Zeit doch dieselbe sein, wenn die Verhältnisse des Festen und Flüssigen unter den verschiedenen Breitekreisen die nämlichen wären. Die Gesammtmasse des Dampfes erleidet in der That eine jährliche periodische Veränderung, die der trocknen Luft nicht; letztere verändert allein ihre Stelle auf der Erde, und es erscheint daher um so nothwendiger, beide getrennt zu betrachten.

Spannkraft des Wasserdampfs in der Luft.

Schliefslich weist Dove darauf hin, dafs die Atmosphäre zu keiner Zeit des Jahres im Gleichgewicht ist, dafs ferner die Punkte, nach welchen die Luft in den unteren Gegenden hinströmt und von denen sie in der Höhe wegströmt, innerhalb der jährlichen Periode veränderlich sind. Nur mit Berücksichtigung der monatlichen barometrischen Curven könne man die secundären von den primären Bewegungsursachen sondern und somit nähere Einsicht in die meteorologischen Processe gewinnen. — In Beziehung auf die Einzelheiten, namentlich die Schwankungen des Wasserdampfgehalts der Atmosphäre an einzelnen Orten, müssen wir auf die Arbeit selbst verweisen.

Hygrometer.

Lefebvre (1) hat das Regnault'sche Condensationshygrometer (2) geprüft, indem er es mit den gleichzeitigen Angaben mehrerer chemischen Hygrometer verglich. Bei der Lufttemperatur von 17° bis 24° wurden die Punkte des Erscheinens und des Verschwindens des Thaues bemerkt. Die Mittelwerthe wichen in der Angabe des Feuchtigkeitszustandes von denjenigen des chemischen Hygrometers nur etwa um 1 pC. ab; der Punkt des Erscheinens des Thaues schlofs sich an das chemische Hygrometer näher an, als der des Verschwindens. — Das Daniell'sche Hygrometer, welches ebenfalls verglichen wurde, gab äufserst stark abweichende Resultate.

Wärmestrahlung. Reflexion der Wärme an Metallen.

Provostaye und Desains haben gefunden (3), dafs die seither allgemein statuirte Annahme (4), als würden alle Arten von Wärmestrahlen von Metallflächen gleich gut zurückgeworfen, unrichtig ist. Von den Wärmestrahlen einer Lokatelli'schen Lampe wurden die folgenden Mengen zurückgeworfen :

Metalle.	Directe Strahlung.	Strahl. durch Glas von 5mm Dicke.	Strahlung durch Steinsalz.
Spiegelmetall	0,835	0,74	0,825
Silber	0,955	0,91	
Platin	0,79	0,655	0,775

Es geht hieraus hervor, dafs die vorzugsweise durch Glas gehenden Strahlen von den Metallen in geringerem Mafse zurückgeworfen werden, als andere. — Umgekehrt mufs der Verlust eines Wärmebündels beim Durchgang

(1) Ann. ch. phys. [3] XXV, 110; Pogg. Ann. LXXVII, 152. — (2) Ann. ch. phys. [3] XV, 129; Pogg. Ann. LXV, 135 und 321. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 129; Compt. rend. XXVIII, 501; Instit. 1849, 122; Arch. ph. nat. XI, 44; Phil. Mag. [3] XXXIV, 471; Pogg. Ann. LXXVIII, 131; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXII, 136. — (4) Lamé, cours de phys. 1840, III, 368 u. 369; Péclet, traité de phys. 4. édit. I, 387; Dove, Repert. der Phys. 1841, IV, 344; Melloni, Ann. ch. phys. [2] LXXV, 371.

durch Glas verhältnifsmäfsig gröfser ausfallen, wenn es vorher an Metallen ein- oder mehrmal zurückgeworfen wurde. Auch diefs hat der Versuch unzweideutig bestätigt.

Interferenz der Wärmestrahlen.

Seebeck (1) hat die Frauenhofer'schen Gitterspectra benutzt, um die Interferenz der Wärmestrahlen, welche übrigens durch die Versuche von Fizeau und Foucault (2), sowie von Knoblauch (3), bereits unzweifelhaft dargethan war, aufs Neue zu bestätigen. Er leitete Sonnenlicht mittelst eines belegten Glasspiegels durch eine 1,25 Zoll breite Spalte in ein dunkles Zimmer und fing es 10 Fufs hinter derselben mit einem Fernrohr auf, vor dessen Objectiv ein feines Gitter (100 Spalten auf 1 Pariser Linie) angebracht war. Nachdem das Licht durch das Okular ausgetreten ist, hat man in der Mitte ein scharfbegrenztes weifses Feld, zu beiden Seiten dunkle Räume, dann die ersten Spectra u. s. w. Die schwarze Kugel eines Leslie'schen Thermometers wurde zuerst in der Mitte, dann in die dunklen Räume und endlich in die ersten Spectra gebracht. Im Mittel erhielt Seebeck in diesen 3 Lagen die Werthe 2,05; 0,34; 1,1, was deutlich auf die Interferenz der Wärmestrahlen hinweist. — Bei einem zweiten Versuch, welcher mit einem noch empfindlicheren Thermometer angestellt wurde, ging das Licht durch die 1,5 Zoll breite Oeffnung des Ladens und wurde in 15 Fufs Abstand aufgefangen. Die Mittelwerthe für die obigen 3 Lagen waren 7,8; 0,9; 3,0.

Polarisation der Wärmestrahlen.

Provostaye und Desains (4) haben eine Untersuchung über die Polarisation der strahlenden Wärme angestellt, deren Resultate diejenigen der Arbeit von

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 574, aus d. Ber. der math. Klass. d. K. Gesellsch. d. Wiss. zu Leipzig; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXII, 138. — (2) Jahresber. für 1847 und 1848, 122. — (3) Ebendas. — (4) Compt. rend. XXIX, 121; Instit. 1849, 241 und 276; Ann. ch. phys. [3] XXVII, 109; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXII, 139.

Polarisation der Wärmestrahlen.

sich auf das Licht beziehen, und den nach Cauchy's Formeln berechneten Werthen noch näher darthun. — Sie überzeugten sich ferner, daſs die halbe Summe der Intensitäten der in den zwei Ebenen polarisirten Strahlen, der Intensität der unter gleichem Einfallwinkel zurückgeworfenen unpolarisirten Wärme gleichkommt.

Dieselben Forscher (1) untersuchten auch den Polarisationszustand der von heiſsen Körpern ausgehenden Wärmestrahlen, und fanden, daſs das Verhältniſs der polarisirten zur unpolarisirten Wärme an leuchtenden und dunkeln Wärmequellen nicht sehr verschieden sein kann. Provostaye und Desains wandten zu ihrer Untersuchung eine aus zwei Gypsblättern bestehende Säule an, auf welche die Strahlen, welche unter 70° Neigung gegen die Normale von der Wärmequelle ausgegangen waren, unter 55° Einfallwinkel auffielen. Unter I. sind die Ablenkungen des Galvanometers angegeben für den Fall, daſs die Emissionsebene der Strahlen mit der Brechungsebene der Gypssäule parallel war, unter II. für den Fall, daſs beide Ebenen senkrecht aufeinander standen.

Wärmequelle.	I.	II.	Verhältniſs beider Ablenkungen.
Rothglühendes Platinblech	24°,5	8°,3	2,95
Dasselbe etwas unter d. Rothglühen	11°,2	3°,5	3,20
Vollkommen dunkles Platin	4°,5	1°,5	3,00

Poisson hatte eine Schwierigkeit darin gefunden, das Bestehen des Temperaturgleichgewichtes in Räumen, welche weder Wärme von Auſsen empfangen, noch solche nach Auſsen abgeben, mit der Thatsache der Polarisation durch Zurückwerfung zu vereinigen, und hatte zur Hebung dieser Schwierigkeit angenommen, daſs die dunkeln Wärmestrahlen nicht polarisirt werden, während bei dem Hinzutreten leuchtender Wärmequellen das Temperaturgleichgewicht nicht fortdauere. — Diese Annahme ist unzulässig, da die

(1) Compt. rend. XXIX, 757; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXII, 141.

Polarisation der dunkeln Wärmestrahlen bewiesen ist; allein sie ist auch überflüssig, wenn man bedenkt, dafs die von einem Oberflächenelement ausgehende Wärme zum Theil zurückgeworfene und zum Theil aus der Masse ausgestrahlte Wärme ist, und dafs diese beiden Wärmemengen in Ebenen polarisirt sind, welche aufeinander senkrecht stehen, so dafs sie sich wie natürliche Wärme verhalten, wenn sie an Intensität einander gleich sind.

Polarisation der Wärmestrahlen.

Drehung der Polarisationsebene durch d. Magneten.

Da die Analogie im Verhalten der Licht- und Wärmestrahlen sich noch in keiner Beziehung verläugnet hat, so war auch zu erwarten, dafs man eine Einwirkung des Magneten auf die Polarisationsebene der Wärmestrahlen beobachten würde, wie sie Faraday bezüglich des Lichtes gefunden hatte. — Wie im vorigen Jahre (1) berichtet wurde, hat Wartmann bereits eine solche Wirkung wahrzunehmen geglaubt; unzweifelhaft ist diese Thatsache jedoch zuerst von Provostaye und Desains (2) dargethan worden. Sie liefsen einen von dem Heliostaten reflectirten Sonnenstrahl durch einen aus zwei achromatischen Kalkspathprismen bestehenden Polarisationsapparat gehen. Zwischen beiden Prismen mufste die polarisirte Wärme ein Flintglas von 38^{mm} Dicke durchdringen, welches zwischen den beiden Polen eines Rumkorf'schen electromagnetischen Apparates aufgestellt war. — Die Thermosäule, auf welche die Wärmestrahlen zuletzt trafen, war in einer Entfernung von 4 Meter von dem Electromagneten, die Nadel in noch etwas gröfserem Abstande aufgestellt. Sie erlitt nicht die geringste directe Störung durch den Electromagneten, weder in ihrer Ruhelage, noch wenn sie abgelenkt war. So lange das Flintglas nicht eingeschaltet war, blieb die Nadel unverrückt stehen, der Strom mochte unterbrochen sein, er mochte in der einen (A) oder andern (B) Richtung

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 247. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 232; Pogg. Ann. LXXVIII, 571; Compt. rend. XXIX, 352; Instit. 1849, 322; 1850, 27; Phil. Mag. [3] XXXV, 481; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXII, 144; Arch. ph. nat. XII, 186.

Drehung der Polarisationsebene durch d. Magneten.

gehen. Bei Anwendung des Flintglases ergaben fünf Versuchsreihen die folgenden Ablenkungen:

Strom A	21,2	22,8	19,5	14,9	21,7
Ohne Strom	18,8	20,5	18,8	11,8	18,4
Strom B	—	18,5	17,2	8,7	14,9

Eine Einwirkung des Magneten auf das Flintglas und durch dieses auf die Polarisationsebene der Wärmestrahlen ist demnach unzweifelhaft. Provostaye und Desains machen darauf aufmerksam, dafs man bei diesen Versuchen die beiden Prismen des Polarisationsapparates am Besten unter 45° kreuzt, da die Differenz $\cos^2 (45° - \delta) - \cos^2 (45° + \delta) = \sin 2\delta$ bedeutend gröfser ausfällt, als $\cos^2 (90° - \delta) - \cos^2 90° = \sin^2 \delta$. Bei dem Licht mufs man allerdings die Kreuzung unter 90° anwenden, da das Auge für Schätzung von Lichtunterschieden viel weniger geeignet ist, als zur Beurtheilung gänzlicher Abwesenheit von Licht.

Bewegungslehre. Kräfte im Allgemeinen. Trägheit der Materie.

Von L. Thines-Csetneky (1) ist ein Versuch gemacht worden, einen neuen physikalischen Grundbegriff einzuführen, ein Versuch, der jedoch, so weit die Ausführungen des Verfassers dem Urtheil zugänglich sind, weder auf einer sicheren Grundlage ruht, noch zu erheblichen Resultaten geführt hat.

Als die einfachste Art, die in einem gegebenen Raume enthaltene materielle Stoffmenge oder Masse zu erfahren, betrachtete man das Wägen derselben, indem man annahm, dafs die Schwere wirklich gleicher Stoffmengen der verschiedenen bekannten Körper auch gleich sei. — Thines-Csetneky ist der Ansicht, dafs die Physiker jene Annahme blindlings und gedankenlos von den Astronomen, denen sie freilich genüge, übernommen haben. Diese Annahme führe nothwendig zur Folgerung einer grenzenlosen Verdichtbar-

(1) Physikalischer Beitrag zur Chemie, Linz 1849.

keit der Materie. Der Verfasser giebt indessen nicht an, wie man zu dieser Folgerung gelangt. Er will aber, dafs man im Gegentheil annehme, dafs die nämliche Kraft, die Schwerkraft z. B., auf gleiche Stoffmengen von verschiedener chemischer Natur ungleiche Wirkung ausüben könne, oder dafs diesen gleichen Stoffmengen (s) verschieden grofse Beharrungs- oder Trägheitsgröfsen (i) zukommen, so dafs das Product s . i erst das ausmache, was man seither mit dem Namen Masse (m) bezeichnet habe, oder dafs m = s . i. — Es ist gewifs, dafs man sich jede Gröfse in beliebig viele Factoren zerlegt denken kann; wenn man aber mit Gröfsen physikalischer Bedeutung so verfahren will, so hat man die Pflicht, die Realität der Factoren zu beweisen, d. h. die Thatsachen anzuführen, welche zu ihrer Annahme nöthigen. Alle Bewegungserscheinungen sind seither erklärt worden, ohne dafs der Stoff je von seiner Grundeigenschaft der Trägheit gesondert gedacht worden wäre. Thines-Csetneky's neue Auffassungsweise nimmt ihren Ausgang von dem Isomorphismus. Er behauptet, dafs bei gegenseitiger Vertretung isomorpher Substanzen gleiche Stoffmengen sich ersetzen müfsten. Da nun hierbei sehr ungleiche Gewichte sich ersetzen, wie z. B. 35,5 Chlor durch 127 Jod ersetzt werden, so bleibe eben nur die Annahme ungleicher Trägheit übrig, wodurch die gleichen Stoffmengen unter Einflufs der nämlichen Kraft dennoch ungleichen Druck auf die Unterlage ausübten. — Da Thines-Csetneky eine Continuität der Masse nicht annimmt, vielmehr Abstände der Atome und Moleküle selbst zugiebt, so ist nicht abzusehen, warum er an die Stelle der Atome, sammt umgebender Sphäre von gleichem Volum, nun die Vorstellung gleicher Stoffmengen setzen will. Er verstöfst hierbei offenbar gegen den Newton'schen Grundsatz, dafs man zur Erklärung von Naturerscheinungen nicht mehr Ursachen annehmen dürfe, als zum Zwecke dieser Erklärung nothwendig und hinreichend seien. — Wenn wirklich gleiche Stoffmengen nothwendig wären, um gleiche

Trägheit der Materie.

Trägheit der Materie.

Räume zu erfüllen, so müfste sich mit der Ausdehnung durch die Wärme die Stoffmenge vermehren, und wenn die Trägheitsgröfsen vom chemischen Character abhingen, so müfste es höchst wunderbar erscheinen, dafs das Gewicht der Verbindung immer dem Gewicht der Bestandtheile gleichbleibt. — Da Thines-Csetneky in der Ausführung der Consequenzen die Gleichung, worauf seine Betrachtungen fufsen, und selbst die Zahlenwerthe der darin verwendeten Constanten ohne Weiteres octroyirt, so sind wir aufser Stand, hierüber ein Urtheil zu fällen.

Bewegung ohne Kraft.

Von Boucheporn (1) ist wieder einmal ein Versuch gemacht worden, die Gesetze der Bewegung der Himmelskörper allein aus dem Widerstand des Aethers, ohne Annahme einer Gravitation, die Gesetze der Bewegung überhaupt allein aus der Undurchdringlichkeit und Trägheit der Materie, wie Boucheporn meint, ohne Annahme einer Kraft, zu erklären. Da diese widersinnigen Bestrebungen nicht neu sind, und schwerlich Theilnahme finden werden, so ist es wohl nicht nöthig, ein Wort weiter darüber zu sagen.

Gleichgewicht starrer Körper.

Parallelogramm der Kräfte.

Pratt hat in seinem Werk über Mechanik den Beweis des Parallelogramms der Kräfte abhängig gemacht von der Gleichung $\left\{f\ (\vartheta)\right\}^2 + \left\{f\ \left(\frac{\pi}{2} - \vartheta\right)\right\}^2 = 1$. Er theilt nunmehr (2) eine Lösung dieser Gleichung mit, welche $f\ (\vartheta) = \cos\ \vartheta$ ergiebt.

Ettingshausen (3) hat eine neue Form des Beweises für die Richtung der Resultirenden zweier, unter einem rechten Winkel wirkenden, Kräfte gegeben. Der Beweis verlangt die Bestimmung der Functionsform aus der Bedingung

$$f\ (x) + f\ (y) = f\left(\frac{x + y}{1 - xy}\right)$$

was nur mit Hülfe der höheren Analysis geschehen kann.

(1) Compt. rend. XXIX, 107; Instit. 1849, 260. — (2) Phil. Mag. [3] XXXIV, 201. — (3) Wien. Acad. Ber. 1849, Februar, 155.

Elasticität.

Elasticitäts-coëfficienten.

Forbes (1) hat den Apparat von **s'Gravesande** angewendet, um den Elasticitätsmodul des Stahls zu messen. — Wenn der horizontal gespannte Stahldraht durch ein Gewicht T gespannt ist, wenn s seine Länge und D die Senkung bedeutet, welche durch ein in der Mitte angehängtes Gewicht P bewirkt wird, so kann man den Elasticitätsmodul aus der Näherungsformel $P = 2\,T\,.\,\frac{D}{s} + M\left(\frac{D}{s}\right)^3$ berechnen. **Forbes** fand für Stahl M=89·000·000 Grains. (1 Fufs Draht wog 11 Grains; es ist also M = 19303 Kilogr. für 1□mm Querschnitt, bei Annahme von 7,83 sp.Gew.)

Elasticitäts-coëfficienten aus der Torsion.

Veranlafst durch die Einrichtung eines Mafs- und Gewichtskabinets, welches die Normalmafse und Gewichte aller europäischen Staaten enthalten soll, hat **Kupffer** experimentelle Untersuchungen über die Elasticität der Metalle und ihre Ausdehnung durch die Wärme angestellt, und einige Resultate bezüglich der ersteren Eigenschaft bekannt gemacht (2). — Er verfuhr nach **Coulomb**'s Methode, indem er an 10,5 Fufs langen Drähten zunächst einen parallelopipedischen Stab in horizontaler Lage, sodann an diesem zu beiden Seiten des Drehpunktes Gewichte, je zwei immer in gleichen Abständen, aufhing, und die Dauer der Torsionsschwingungen beobachtete. Zu letzterem Zwecke war in der Verlängerung des Metallfadens ein Spiegelstück angebracht, in welchem mittelst eines in einiger Entfernung aufgestellten Fernrohrs die Theilstriche einer den Apparat ringförmig umgebenden Theilung abgelesen wurden. — Die Schwingungsdauer wurde mittelst der Formel $t = T\,(1 - \alpha \sqrt{s})$, welche aus den Versuchen selbst abgeleitet war, auf sehr kleine Schwingungen reducirt; T bedeutet darin die beobachtete, t die reducirte Schwingungsdauer, s die Amplitude, α ist eine Constante, welche von einem Metall zum andern sich ändert; woraus folgt, dafs die Vergröfserung der Schwingungsdauer mit

(1) Phil. Mag. [3] XXXV, 92. — (2) Petersb. Acad. Bull. VII, 289.

Elasticitäts-coëfficienten aus der Torsion.

wachsender Amplitude keineswegs allein vom Luftwiderstande, sondern auch von der Natur des elastischen Körpers abhängig ist. — Kupffer hat gefunden, dafs, wenn die Oberflächen sehr grofs werden, die Reduction nicht mehr im Verhältnifs der Quadratwurzeln der Amplituden steht. Bei seinen Versuchen war jedoch dieses Verhältnifs immer noch anwendbar. Die Reduction auf den leeren Raum hat einen beträchtlichen Werth, sie ist unabhängig von der Dauer der Oscillationen.

Ist l die Länge des Fadens, r sein Halbmesser, J das Trägheitsmoment des Gewichts, t die Schwingungsdauer, so ist $n = \frac{\pi^2 J}{g \cdot t^2}, \mu = \frac{n l}{r^4}, \delta = \frac{1}{5 \mu}$, wenn n das Gewicht bezeichnet, welches am Ende des Fadens am Hebelarm 1 den Faden um die Einheit des Bogens dreht, wenn μ das nämliche Gewicht für einen Cylinder bedeutet, dessen Höhe und Halbmesser der Einheit gleich sind, und wenn endlich δ die Verlängerung des nämlichen Cylinders durch die am unteren Ende angehängte Gewichtseinheit bezeichnet. Aus der Gröfse δ berechnet sich einfach der Elasticitätscoëfficient, und Kupffer fand nach seiner Methode:

Eisen Nr. 1.	18571	Platin	15924
„ Nr. 2.	17850	Silber	7080
Messing	9446	Gold	6794

Die Zahlen bedeuten das Gewicht in Kilogr., welches die Länge eines Fadens von 1 Quadratmillimeter Querschnitt verdoppeln würde.

Kupffer knüpft hieran noch einige vergleichende Betrachtungen über die Wirkung der Wärme und der äufseren Zugkräfte. — Ein Cylinder, dessen Höhe und halbe Dicke = 1, wird durch m d π^2 Wärmeeinheiten um 1° erwärmt, wenn m die spec. Wärme und d die Dichte der Substanz ist. Die hierdurch hervorgebrachte Verlängerung mufs demnach proportional mit m d $\pi^2 \cdot \delta$ sein, so dafs, wenn α die Ausdehnung des Metalls durch die Wärme ist, $\alpha = c \cdot m\, d \cdot \delta$. In der That erhält c, aus

den Versuchen mit Eisen, Messing, Platin und Silber berechnet, so nahe den nämlichen Werth, dafs die aus dem Mittel berechneten Ausdehnungscoëfficienten von den beobachteten nur wenig verschieden sind. — Weiter berechnet Kupffer, dafs die Wärme, welche die Temperatur eines Wassercylinders von obengedachter Form von 0° auf 100° erhöht, einen Druck ausübt gleich dem von 4352 Atmosphären.

Elasticitätscoëfficienten aus der Torsion.

Wie der Ausdehnungscoëfficient, so wächst auch der Elasticitätscoëfficient mit der Temperatur. Kupffer hält es für wahrscheinlich, dafs der letztere auch mit der Spannung zunimmt, und will diese Frage in einer künftigen Versuchsreihe entscheiden.

Es ist früher mitgetheilt worden (1), dafs Wertheim durch das Resultat seiner Versuche über die Verlängerung elastischer Stäbe veranlafst wurde, einer Constanten in den Cauchy'schen Elasticitätsformeln einen andern Werth beizulegen. — Hiernach ändern sich zwar die seither bekannten Beziehungen zwischen dem Elasticitätscoëfficienten einerseits und der Schallgeschwindigkeit, den Längen- und Querschwingungen oder der Biegung andererseits nicht, wohl aber die zwischen dem Elasticitätscoëfficienten und dem Torsionswinkel und den Drehschwingungen. Bedeutet q den Elasticitätscoëfficienten, l die Länge eines Stabes, welcher von einer Kraft P am Hebelarm R um den Winkel ψ gedreht wird, so giebt Wertheim (2) für einen cylindrischen Stab vom Halbmesser r die Formel $q = \frac{16\ \mathrm{PRl}}{3\ \alpha\ r^4\ \psi}$, und für einen prismatischen Stab, dessen quadratischer Querschnitt die Seite h hat, nach der von Saint-Venant (3) eingeführten Verbesserung $q = \frac{16\ \mathrm{PRl}}{0{,}841 \cdot h^4 \cdot \psi}$; und wenn ein cylindrischer Stab, dessen Gewicht = p, in der

(1) Jahresber. für 1847 u. 1848, 127. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXV, 209. — (3) Jahresber. für 1847 u. 1848, 125.

Elasticitäts-coëfficienten aus d. Torsion.

Secunde n Drehschwingungen vollendet, hat man $P = \frac{\pi^2 \cdot p \cdot r^2}{2\,g \cdot n^2}$. Indem Wertheim nach diesen Formeln die Versuche von Coulomb (1), Duleau (2), Savart (3), Giulio (4) und Bevan (5) benutzt, um die Elasticitäts-coëfficienten des Gufsstahls, verschiedener Qualitäten von Eisen und Kupfer, sowie von Messing zu berechnen, findet er eine völlige Uebereinstimmung mit den durch Verlängerung oder seitliche Biegung gefundenen Werthen. — Das Verhältnifs der Zahl n der Längenschwingungen eines in der Mitte befestigten und an den Enden freien Stabes und der Zahl n′ der Drehschwingungen, welches nach Poisson $\frac{n}{n'} = \sqrt{\frac{5}{2}} = 1{,}5811$ war, folgt nunmehr $\frac{n}{n'} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1{,}6330$. Savart fand durch Versuche 1,6668, Wertheim durch Versuche an Gufsstahl, Eisen und Messing 1,6309. — Die oben erwähnte Veränderung in den Elasticitätsgleichungen hat also auch hierdurch eine Bestätigung erhalten. —

Gestützt auf die im vorjährigen Berichte mitgetheilten Entwickelungen hat Saint-Venant (6) die eben angeführten von Wertheim gefundenen Werthe von $\frac{n}{n'}$ benutzt, um zu finden, wie viel mal der Coefficient G (*coefficient d'élasticité de glissement*) kleiner sei, als der eigentliche Elasticitäts-coëfficient E (der Dehnung). Er findet aus älteren und neueren Versuchen im Mittel $\frac{E}{G} = \frac{n^2}{n'^2} = 2{,}48$. — Wertheim (7) macht jedoch darauf aufmerksam, dafs weder die zu diesem Resultate benutzten Gleichungen sicher stehen, noch auch die gebrauchten experimentellen Resultate vergleichbar seien, dafs also ein Schlufs auf die Stichhaltigkeit der älteren oder der neuern mathematischen

(1) Mém. de l'Acad. 1784. — (2) Navier, leçons de mécan. à l'école des Ponts et Chaussées, I, 105. — (3) Ann. ch. phys. [2] XLI, 373. — (4) Mém. de l'Acad. de Turin, 1842, 329. — (5) Philos. Trans. 1829. — (6) Compt. rend. XXVIII, 69. — (7) Compt. rend. XXVIII, 126.

Theorie der Elasticität aus so gewonnenen Resultaten nicht gezogen werden könne.

Gleichgewicht elastischer fester Körper.

Clausius (1) hat eine Betrachtung mitgetheilt über die Modification, welche in den Voraussetzungen eintreten müsse, aus welchen die Formeln für das Gleichgewicht und die Bewegung elastischer fester Körper entwickelt sind. Obgleich Clausius selbst eine Entwickelung der Formeln auf der neuen Basis noch nicht unternommen, so halten wir es doch für nützlich, hier seinen gediegenen Betrachtungen zu folgen. — Es ist bereits im vorjährigen Bericht (2) mitgetheilt worden, dafs die seitherige Theorie bei der Dehnung eines elastischen Stabes von der Länge 1 zu $1 + \delta$ eine Volumvermehrung von 1 zu $1 + \frac{1}{2}\delta$ anzeigt, während die directen Messungen Wertheim's statt $\frac{1}{2}\delta$ nahe $\frac{1}{3}\delta$ ergaben. — Wertheim hat, wie ebenfalls angeführt worden, die Formeln Cauchy's mit seinen Resultaten durch eine angemessene Bestimmung der Constanten in Einklang zu bringen gesucht, was, wie Clausius bemerkt, vollkommen zulässig ist für die Gleichungen, welche Cauchy entwickelte, indem er den elastischen Körper nicht als ein Aggregat von Molekülen, sondern als eine continuirliche Masse ansah (3), indem hier das Verhältnifs zweier Constanten in der That noch der experimentellen Bestimmung überlassen bleibt. Dagegen rügt es Clausius, dafs Wertheim sein experimentelles Resultat auch in die Formeln eingetragen habe, welche aus der Betrachtung der Molekularwirkungen entwickelt sind (4), da in diesen über das Verhältnifs der Constanten keineswegs mehr zu verfügen sey. — Wenn man durch einen Punkt x, y, z im Innern des elastischen Körpers drei den Coordinatenplänen parallele Ebenen legt und die auf dieselben wirkenden Druck- oder Zugkräfte nach den drei Axen zerlegt, so erhält man neun Composanten, unter welchen drei-

(1) Pogg. Ann. LXXVI, 46. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 127. — (3) Exerc. de mathém. III, 160. — (4) Exerc. de mathém. III, 188 und 213.

Gleichgewicht elastischer fester Körper.

mal zwei gleiche vorkommen, so dafs man sie, wie folgt, bezeichnen kann (1).

Für die Ebene der y z mit A, F, E
x z F, B, D
x y E, D, C

Wenn der Körper homogen ist, und in seinem ursprünglichen Zustande keinen Unterschied z. B. der Elasticität, in Beziehung verschiedener Richtungen, darbietet, so haben jene sechs Composanten die folgenden Werthe :

$$A = \left\{(3\,R+G)\frac{d\,\xi}{d\,x} + (R-G)\left(\frac{d\,\eta}{d\,y} + \frac{d\,\zeta}{d\,z}\right) + G\right\}\Delta$$

$$B = \left\{(3\,R+G)\frac{d\,\eta}{d\,y} + (R-G)\left(\frac{d\,\xi}{d\,x} + \frac{d\,\zeta}{d\,z}\right) + G\right\}\Delta$$

$$C = \left\{(3\,R+G)\frac{d\,\zeta}{d\,z} + (R-G)\left(\frac{d\,\xi}{d\,x} + \frac{d\,\eta}{d\,y}\right) + G\right\}\Delta$$

$$D = (R+G)\left(\frac{d\,\eta}{d\,z} + \frac{d\,\zeta}{d\,y}\right)\Delta$$

$$E = (R+G)\left(\frac{d\,\zeta}{d\,x} + \frac{d\,\xi}{d\,z}\right)\Delta$$

$$F = (R+G)\left(\frac{d\,\xi}{d\,y} + \frac{d\,\eta}{d\,x}\right)\Delta$$

worin ξ, η, ζ die Verschiebungen des betrachteten Moleküls im Sinne der drei Axen und Δ die Dichte des Körpers bedeuten. Die Druck- oder Zugkräfte sind also hier von zwei Constanten R und G abhängig. Während R Δ nun von dem Elasticitätscoëfficienten des Körpers abhängt, erhält man, wie Clausius zeigt, die Bedeutung von G, wenn man ξ, η und ζ in obigen Formeln $= 0$ setzt; es ist dann

$$A = B = C = G\Delta, \text{ und } D = E = F = 0$$

oder es sind A, B und C die Spannungen, welche in dem betrachteten Körper schon im ursprünglichen Zustand wirkten, und wenn dieser ein Zustand des Gleichgewichts war und im Innern nur die Molekularkräfte wirkten, so ist klar, dafs G Δ in den obigen Formeln eine äufsere, von dem innern Zustande des Körpers ganz unabhängige Kraft, wie z. B. den atmosphärischen Luftdruck bedeutet und daher

(1) Exerc. de math. II, 46 u. 48. — (2) Exerc. de math. III, 280.

Gleichgewicht elastischer fester Körper.

keineswegs, wie Wertheim wollte, der Beziehung $G = -\frac{1}{2} R$ unterworfen werden kann. Es fällt aber hiermit auch die Folgerung weg, welche Wertheim aus dieser Bedingung ableitete (1), dafs die Molekularanziehung sich umgekehrt wie die 14. Potenz des Abstandes zweier Moleküle verhalte, welchem Resultate wohl Wertheim selbst kein unbedingtes Zutrauen geschenkt haben mag.

Clausius prüft nunmehr die Voraussetzungen, aus welchen die oben mitgetheilten Ausdrücke von Cauchy und Poisson abgeleitet worden sind. Ersterer führt die in der allgemeinsten Form enthaltenen Summenglieder auf neun durch die Annahme (2) zurück, dafs die Moleküle in Bezug auf drei, durch den betrachteten Punkt x, y, z gelegte, mit den Coordinatenplänen parallele Ebenen symmetrisch geordnet seyen, so dafs ein einzelnes Molekül durch jede der drei Ebenen von einem andern getrennt werde, welches ihm in gleicher Entfernung senkrecht gegenüber liege — und jene neun Glieder auf die Constanten R und G durch die weitere Annahme (3), dafs sich die Werthe der Summen nicht ändern, wenn man die drei Richtungen beliebig vertauscht oder auch das ganze Coordinatensystem dreht. — Eine so regelmäfsige Anordnung der Moleküle kann man aber selbst bei homogenen und nach allen Richtungen gleich elastischen Körpern nicht voraussetzen, da man, nach einer vielfach adoptirten Ansicht, diese Körper als eine verworrene Masse einzelner krystallinisch geordneter Molekulargruppen zu betrachten hat. — Poisson hat sich darum bestrebt, die Vereinfachung der Zahl der obenerwähnten Summenglieder auf anderem Wege zu erreichen. Er nimmt an, dafs zwischen den Kugelflächen von den Halbmessern r und $r + \delta r$, um das betrachtete Molekül als Mittelpunkt beschrieben, die Moleküle so gleichmäfsig vertheilt seyen, dafs man die Summirung durch eine Integra-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 79; Jahresber. für 1847 und 1848, 128. — (2) Exerc. de mathém. III, 227. — (3) Exerc. de mathém. III, 228.

Gleichgewicht elastischer fester Körper.

tion ersetzen könne. Da diese Annahme auf die zunächst um das betrachtete Molekul gelegene Sphäre unmöglich anwendbar ist, so hilft sich Poisson mit der weiteren, offenbar sehr unwahrscheinlichen Hypothese, der Effect der wenigen zunächst gelegenen Moleküle sey überhaupt, als verschwindend klein, zu vernachlässigen, und wird hierdurch zu einer schon oben als unzulässig bezeichneten Folgerung eines bestimmten Verhältnisses zwischen R und G geführt. — Auch Lamé und Clapeyron sind durch ähnliche Voraussetzungen zu Gleichungen gelangt, welche ganz mit denjenigen Cauchy's und Poisson's übereinstimmen.

Clausius zeigt weiter, dafs der Mangel an Harmonie zwischen Theorie und Erfahrung keineswegs in jenen verwerflichen Hypothesen begründet sei, indem man die nämlichen Gleichgewichtsgleichungen auch ohne dieselben erhalte und ohne etwas Anderes vorauszusetzen, als was in der Natur der Körper begründet sei. — Er macht darauf aufmerksam, dafs, wenn wir die Elasticität eines Körpers durch Zusammendrückung oder Dehnung untersuchen, wir nie zur Anschauung der Wirkung einzelner Moleküle gelangen, sondern stets, auch in dem kleinsten Querschnitte, die Gesammtwirkung unzähliger Moleküle und Molekulargruppen erhalten. Wie demnach der Versuch nur Mittelwerthe liefere, resultirend aus der verschiedensten Anordnung der Moleküle, so könne man auch bei Berechnung der Spannungen die oben gedachten Summenglieder unter Voraussetzung eines Normalsystems von Molekülen ableiten, d. h. eines Systems, in welchem eine mittlere und somit regelmäfsige Anordnung der Moleküle angenommen wird, so dafs hiernach unbedenklich an die Stelle der Summirung, selbst für die unmittelbar umgebende Sphäre, die Integration treten kann.

Da indessen ein Grund der Nichtübereinstimmung von Theorie und Erfahrung nothwendig vorhanden seyn mufs, so glaubt Clausius diesen in einer inneren Veränderung suchen zu dürfen, welche die Körper unter der Einwirkung

äufserer Kräfte erleiden und welche W. Weber mit dem Namen der *elastischen Nachwirkung* belegt und an Seidefäden und Metallen studirt hat. — Dafs der Elasticitätscoëfficient aus Quer- und Längenschwingungen (namentlich in Wertheim's zahlreichen Versuchen) immer beträchtlich gröfser gefunden wurde, als aus Dehnungsversuchen, hat Wertheim zwar aus der bei den Schwingungen abwechselnd entbundenen und gebundenen Wärme erklärt, und demgemäfs aus jenen Zahlen für viele Körper das Verhältnifs der spec. Wärme bei constantem Drucke zu der bei constantem Volume berechnet. Wie Clausius bemerkt, hätte jedoch Wertheim hierbei die Formel $K = \frac{1}{6\frac{v^2}{v'^2} - 5}$ anwenden müssen, weil es sich um Fortpflanzung der Schwingungen längs eines Stabes und nicht um kugelförmige Ausbreitung derselben handelt. Wendet man aber in der That diese Formel an, so erhält man für Messing, angelassenes Kupfer und namentlich für Gold Verhältnifszahlen von so abnormer Gröfse, dafs man an die Mitwirkung noch einer zweiten Ursache denken mufs; und in der That mufs die elastische Nachwirkung, welche bei den Schwingungen nicht Zeit hat einzutreten, den Elasticitätscoëfficienten bei den Dehnungsversuchen zu klein ergeben. — Um nun die neue Annahme bei der mathematischen Behandlung der Elasticität zu gebrauchen, schlägt Clausius vor, den Zustand des Gleichgewichts von dem der Bewegung gesondert zu behandeln.

Gleichgewicht elastischer fester Körper.

Für den ersteren seien die Formeln von Cauchy zu gebrauchen, welche er für die elastischen Körper, als continuirliche Masse gedacht, entwickelt habe, indem hier durch experimentelle Bestimmung der Constanten der Effekt der elastischen Nachwirkung eingeführt werden könne. — Für den Zustand der Bewegung könne man, wenn man annehme, dafs bei der Raschheit der Schwingungen eine elastische Nachwirkung nicht möglich sei, die seither

Gleichgewicht elastischer fester Körper.

gebräuchlichen Formeln beibehalten; im andern Falle aber werde man diese Nachwirkung mit in Anschlag bringen, wenn man bei Bestimmung der Spannungen nicht blos den augenblicklich stattfindenden, sondern auch den vorausgegangenen Zustand des Körpers berücksichtige. Die resultirenden Gleichungen würden dann aufser den gewöhnlichen Gesetzen über Dauer, Fortpflanzungsart der Schwingungen u. a. noch andere Eigenthümlichkeiten darstellen, z. B. erklären, warum die Andauer des Schwingungszustandes bei gleichen äufsern Hindernissen, wie Luftwiderstand und Reibung, doch bei verschiedenen Körpern so äufserst ungleich sei. — Was das eigentliche Wesen der elastischen Nachwirkung betrifft, so neigt sich Clausius der Ansicht von Poisson zu, wonach die Moleküle fester Körper nicht in allen Richtungen gleichmäfsig um ihren Schwerpunkt wirken, und er hält es für wahrscheinlich, dafs »wenn ein solcher Körper fremden Kräften unterworfen wird, die von verschiedenen Seiten ungleich auf ihn wirken, er also z. B. nach einer Dimension gedehnt wird, während er nach andern frei bleibt, oder gar zusammengedrückt wird, dann die Moleküle sich neben ihrer Verschiebung auch etwas drehen, indem sie in Bezug auf ihre Kraftrichtungen den ungleichen Spannungen etwas folgen«. Drehung und Rückkehr in die alte Lage erfolgen dann wohl nicht unmittelbar beim Eintreten und Aufhören der Kraft. — Wir fügen schliefslich den von Clausius ausgesprochenen Wunsch an, dafs recht viele Physiker sich mit der noch keineswegs abgeschlossenen Lehre von der Elasticität beschäftigen möchten, damit vermehrte Beobachtungen eine sichere Grundlage zu einer erweiterten Theorie liefern.

Schwingungen elastischer Platten.

Poisson hatte die Theorie der Schwingungen elastischer Platten gegeben, welche in ihrem Mittelpunkt in Schwingungen versetzt werden. Bei dem tiefsten Ton der Platte bildet sich eine kreisförmige Knotenlinie, bei dem nächst höheren Tone entstehen deren zwei. Poisson

fand die Halbmesser dieser Knotenlinien durch Rechnung, Savart durch den Versuch, wie folgt :

Schwingungen elastischer Platten.

	erster Ton	zweiter Ton	
Poisson	0,6806 r	0,3915 r	0,885 r
Savart	0,6610 r	0,3856 r	0,8414 r

Wertheim, der, wie im vorjährigen Berichte mitgetheilt wurde (1), in Folge seiner Beobachtungsresultate, eine Veränderung in den Elasticitätsgleichungen vorgeschlagen hat, führte diese in Poisson's Formeln für die Schwingungen einer kreisförmigen elastischen Platte ein (2), und berechnete sodann die Halbmesser der kreisförmigen Knotenlinien aufs Neue. Er maſs dieselben ferner in zahlreichen Versuchen mit einer eisernen, drei messingenen und drei gläsernen Scheiben, deren Elasticitätscoëfficienten vorher auf anderm Wege bestimmt wurden. Wertheim will gefunden haben, daſs die neuen Formeln etwas besser mit den Beobachtungsresultaten harmoniren, als die alten; jedoch geben auch die ersteren keine genügende Uebereinstimmung, was er aus der Vernachlässigung gewisser Gröſsen in den Formeln, als des Gewichtes der Platte, des Quadrates und der höhern Potenzen der Dicke u. a. erklärt. — Kleinere Platten geben genauere Resultate, und es können nach Wertheim die Schwingungen derselben dienen, um die Elasticitätscoëfficienten der Krystalle, wenigstens der des regulären Systems, zu bestimmen.

Kirchhoff (3) hat die mathematische Theorie der Schwingungen einer kreisförmigen elastischen Platte allgemeiner aufgefaſst, als Poisson, so daſs er nicht nur die concentrischen, sondern auch die diametralen Knotenlinien und aus der Zahl derselben die Schwingungszahl oder Tonhöhe findet. Seine Formeln geben indessen keine Entscheidung für oder gegen die Wertheim'sche Veränderung der Elasticitätsconstante, indem die mit den letzteren berechneten Knotenlinien mit Chladni's Ver-

(1) Jahresber. für 1847 u. 1848, 127. — (2) Compt. rend. XXIX, 361; Instit. 1849, 314. — (3) Compt. rend. XXIX, 753.

suchen weniger gut, mit privatim mitgetheilten Versuchen von Strehlke etwas besser harmoniren, als die mit der alten Constanten berechneten, mit keiner von beiden aber befriedigend stimmen.

Allgemeine Bewegungslehre.

Ostrogradsky (1) hat eine Arbeit über die Integrale der allgemeinen Gleichungen der Dynamik mitgetheilt.

Geometrische Gesetze der Bewegung.

Sonnet (2) hat einen Auszug aus einer Arbeit über die geometrischen Gesetze der Bewegung, als eine Erweiterung der von Poncelet, Poinsot u. A. über diesen Gegenstand gelieferten Arbeiten, mitgetheilt.

Problem der Rotation.

Jacobi (3) hat eine neue und elegante Auflösung des Problems der Rotation eines Körpers, welcher nicht unter dem Einflufs beschleunigender Kräfte steht, gegeben.

Gleichgewicht und Bewegung von Flüssigkeiten.

d'Estocquois (4) hat die Fundamentalgleichungen des Gleichgewichts und der Bewegung von Flüssigkeiten mit Rücksicht darauf, dafs diese aus Systemen von Molekülen bestehen, die sich in einem gewissen Abstande von einander befinden, entwickelt.

Challis (5) theilt die Herleitung einer Gleichung mit, welche er für die Theorie der Bewegung von Flüssigkeiten für unumgänglich nothwendig hält und mit dem Namen der Continuitätsgleichung belegt, während er die seither so genannte Gleichung die Gleichung der Beständigkeit der Masse genannt haben will. Wenn $\psi = 0$ eine Relation zwischen den Coordinaten x, y, z des flüssigen Theilchens und der Zeit t bedeutet, so ist die neue Gleichung :

$$\frac{d\psi}{dt} + \lambda \left\{ \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dy}\right)^2 + \left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2 \right\} = 0$$

worin λ ein willkürlicher Factor. Die Herleitung mufs man am angeführten Orte nachsehen.

Hydraulik.

Boileau (6) hat, unterstützt von dem französischen Kriegsministerium, an der Artillerieschule zu Metz ein

(1) Petersb. Acad. Bull. VIII, 33. — (2) Compt. rend. XXVIII, 43; Instit. 1849, 9. — (3) Compt. rend. XXIX, 97. — (4) Compt. rend. XXIX, 172. — (5) Phil. Mag. [3] XXXIV, 512. — (6) Compt. rend. XXII, 215; XXIII, 187; XXIV, 957; XXV, 6; XXVI, 97; XXVII, 484; XXVIII, 110, 173; XXIX, 517; Instit. 1849, 25, 41, 362.

hydraulisches Observatorium eingerichtet, und ausgedehnte Untersuchungen über den Lauf des Wassers in Canälen, Abflufs über Wehre und aus Schleufsenöffnungen angestellt. Uns liegen nur die über Boileau's Arbeiten von Morin der Academie erstatteten Berichte vor, die Arbeiten selbst erscheinen in dem *Recueil des savans étrangers.*

Wasserreibung.

Rawson (1) hat Versuche angestellt über die Reibung von Körpern, welche im Wasser hin- und herschwanken oder schwingen, wie diefs bei Fahrzeugen u. a. der Fall ist. Er liefs cylindrische Massen um ihre Axe zuerst in Luft und dann in Wasser schwingen. Die Verlängerung der Schwingungsdauer schrieb er ganz dem Einflufs der Reibung zu, und ging bei der Berechnung von der Ansicht aus, dafs die Reibung proportional dem Druck auf die Flächeneinheit mit der Tiefe unter dem Wasserspiegel zunehme. — Derselbe Forscher hat Versuche (2) angestellt über die mechanische Arbeit, welche nöthig ist, um das statische Gleichgewicht schwimmender Körper von verschiedener Form zu stören. Die Resultate dieser Versuche sind ebensowenig, als die der vorher angeführten, näher bekannt geworden.

Dynamik der Gase. Durchgang d. Wasserstoffgases durch Metalle.

Es ist schon längere Zeit bekannt, dafs, wenn man Wasserstoffgas aus einem Capillarrohr unter einem Drucke von 10 bis 12 Centim. gegen ein vor die Mündung gehaltenes Blatt Papier strömen läfst, das Gas durchgeht, als ob das Blatt gar nicht vorhanden wäre; so dafs es selbst in einer Entfernung von mehren Centim. hinter dem Papier noch Platinschwamm zum Glühen bringt. — Louyet (3) hat bemerkt, dafs das Wasserstoffgas auch durch Blattgold und Blattsilber dringt, indem Platinschwamm, in mehrere Lagen Gold- oder Silberblättchen eingehüllt, im Gasstrom glühend wird. Der Strom geht ferner durch eine dünne Haut von Gutta-Percha, wie man sie aus der Chloroformlösung erhält, dagegen nicht merklich durch eine Glas-

(1) Instit. 1849, 350. — (2) Instit. 1849, 351. — (3) Bull. de l'acad. roy. de Belg. 1848, II, 297; Instit. 1849, 7; Pogg. Ann. LXXVIII, 287; J. pr. Chem. XLVI, 189.

haut, welche durch Aufblasen einer Glaskugel dargestellt wurde.

Apparate.

Wir fügen noch folgende Bemerkungen über einige Apparate bei :

Perreaux (1) hat ein Sphärometer construirt, dessen drei, im gleichseitigen Dreieck gestellte Füfse verschiebbar sind, so dafs das Instrument dadurch zur Messung der Krümmung von Linsen kleineren Durchmessers geeignet ist. — Auch von Brunner (2) ist die Construction eines neuen Sphärometers angezeigt. — Regnault (3) hat der Academie Bericht erstattet über ein verbessertes Kathetometer von Perreaux, sowie über die Einrichtung einer Längen- und einer Kreistheilmaschine von demselben Künstler, welche weniger die äufserste Genauigkeit, als eine wohlfeilere Construction für den Gebrauch in physikalischen Laboratorien zum Zweck haben. — Von Wagner (4) ist die Construction eines Uhrwerks angezeigt, welches anstatt der unterbrochenen stofsweisen Bewegung eine gleichmäfsig fortgehende giebt. Der Apparat soll aufserdem dienen, mittelst eines einzigen Regulators in den verschiedenen, von einander entfernten Räumen eines grofsen Etablissements oder öffentlichen Gebäudes die Zeit anzugeben. Er soll ferner brauchbar sein, einen electrischen Strom in sehr kurzen, regelmäfsigen Zwischenräumen (bis $\frac{1}{100}$ Secunde) zu unterbrechen und wieder herzustellen. — Von Andraud (5) ist ein Heber mit continuirlicher Bewegung angegeben worden. Derselbe nimmt am unteren Ende seines längeren Schenkels einen Strahl comprimirter Luft auf, welcher das Wasser schäumend mit in die Höhe führt, wo es dann oben durch den kürzeren Schenkel ausfliefst und in das Reservoir zurückgeführt werden kann. — Wir führen ferner an : einen neuen von der Commission der Academie sehr

(1) Compt. rend. XXVIII, 282; Instit. 1849, 65. — (2) Compt. rend. XXIX, 742. — (3) Compt. rend. XXVIII, 528 und 529; Instit. 1849, 129 und 178. — (4) Compt. rend. XXIX, 701; Instit. 1849, 394. — (5) Compt. rend. XXIX, 502.

Apparate.

günstig aufgenommenen Pumpenapparat von Girard (1); ein hydraulisches Rad (*à courbe serpentante*) von Caligny (2); hydraulische Maschinen *à mouvement alternatif et à niveaux constants*, anwendbar bei kleinem Gefälle des Triebwassers, von Caligny (3); einen Apparat für die Verdichtung von Gasen von Fortin-Hermann (4); ein sich selbst registrirendes Barometer, welches innerhalb 24 Stunden alle 5 Minuten eine Beobachtung aufzeichnet, von Schultze (5); ein Barometer, welches den mittleren Barometerstand für beliebige Zeitperioden angiebt (Verbindung des Barometers mit dem Pendel einer Uhr, deren Gang durch Steigen und Fallen des Quecksilbers geändert wird), von Stampfer (6). — Babinet (7) hat ein Sympiezometer beschrieben, welches dient, um die mit starken Windstöfsen verbundenen plötzlichen Barometerschwankungen deutlicher zu erkennen und zu messen. Es besteht aus einem Glasgefäfse von etwa 1 Liter Inhalt, auf dessen Boden man einige Centimeter Wasser bringt, worauf man es mit einem Kork hermetisch verschliefst, durch welchen eine Röhre von 1 bis 2^{mm} innerem Durchmesser unter den Wasserspiegel hinabreicht. Durch Einblasen verdichtet man die Luft im Innern soweit, dafs sie eine über das Gefäfs emporreichende Wassersäule trägt. Wenn das Gefäfs dann durch eine Hülle vor dem Einflufs der Temperatur geschützt wird, so zeigt das Steigen und Sinken der Wassersäule sehr geringe Schwankungen im Luftdruck an. Die Windstöfse verursachen eine Schwankung von 1 bis 2^{mm}, die stärkeren von 3^{mm}; niemals hat Babinet Windstöfse beobachtet, welche eine gröfsere Schwankung als 6 bis 7^{mm} hervorbrachten.

Ein Anemometer, gegründet auf die Messung der

(1) Compt. rend. XXVIII, 308; Instit. 1849, 74. — (2) Instit. 1849, 214. — (3) Compt. rend. XXIX, 333; Instit. 1849, 276, 299, 404. — (4) Compt. rend. XXVIII, 8. — (5) Pogg. Ann. LXXVI, 604. — (6) Wien. Acad. Ber. 1849, März, 221. — (7) Compt. rend. XXVIII, 521; Instit. 1849, 129; Arch. ph. nat. XI, 121.

Menge des durch den Wind verdampften Wassers, ist angegeben worden von Phillips (1).

Dynamik der Erde.

Allgemeine Attraction.

Eine Abhandlung über das allgemeine Gesetz der Anziehung von Smythies (2) ist von Ellis der *Royal Society* mitgetheilt worden.

Bestimmung der Erddichte.

Forbes (3) theilt eine Bemerkung mit über Robinson's Vorschlag, die Erddichte aus der Ablenkung des Bleilothes oder eines Flüssigkeitsniveaus zu bestimmen, welche durch die Fluthwelle bewirkt wird, an Orten, wo sie zur Zeit der Springfluth eine Höhe von etwa 100 Fuſs erreicht, wie z. B. in Annapolis in Neu-Schottland. Forbes weist nach, daſs selbst im günstigsten Falle die Ablenkung des Lothes nur etwa 0'',5 betrage, und diese Messungen daher unmöglich zu einem sichern Resultate führen können.

Veränderungen der Schwere auf der Erdoberfläche.

Stokes (4) hat in der *Cambr. philos. soc.* einen Vortrag über die Veränderungen der Schwere auf der Erdoberfläche gehalten, worüber das *Phil. Mag.* a. a. O. Bericht giebt. Danach hat sich der Autor die Aufgabe gestellt, eine allgemeine Beziehung zwischen der Form der Oberfläche und der Veränderung der Schwere unter Anwendung der Lehre von den Potentialen aufzustellen, ohne dabei eine weitere Voraussetzung über die Vertheilung der Materie im Innern der Erde zu machen. — In einem andern Theile der Abhandlung betrachtet der Verfasser den Einfluſs der Vertheilung von Land und Meer auf die Veränderungen der Schwere. Daſs auf den Continenten die Schwere etwas geringer gefunden wird, als auf Meeresstationen, leitet Stokes aus der durch die Anziehung des Landes bedingten Erhebung der Meeresfläche an den Küsten ab, wodurch die Höhe der Continente zu gering gefunden würde. Daſs die Ellipticität der Erde aus den Pendelbeobachtungen darum etwas zu groſs hätte gefunden werden müssen (wie dieſs in der That geschah), weil man für die

(1) Instit. 1849, 54. — (2) Phil. Mag. [3] XXXV, 234. — (3) Phil. Mag. [3] XXXV, 95. — (4) Phil. Mag. [3] XXXV, 228.

niederen Breiten unverhältnifsmäfsig viel Meeresstationen in Rechnung gezogen, beruht offenbar auf einer Verwechslung, indem nach obiger Betrachtung die gegebene Erklärung gerade auf das umgekehrte Resultat passen würde. — Stokes giebt endlich Correctionsformeln, um den Einflufs von Land und Meer auf die Schwere in Rechnung zu ziehen, wobei natürlich eine genäherte Kenntnifs der Höhe der Continente und der Tiefe der Meere nothwendig ist.

Veränderungen der Schwere auf der Erdoberfläche.

Laplace hatte bereits gefunden, dafs, wenn man die Normale an irgend einem Punkte eines Umdrehungsellipsoides bis zur Axe verlängert, die Intensität der Schwere an jenem Punkte proportional der Länge dieser Normale und umgekehrt proportional dem Quadrat des Durchmessers des Aequators ist. Roche (1) hat diesen Satz für ein homogenes Ellipsoid mit drei ungleichen Axen verallgemeinert. Die Schwere an irgend einem Punkte der Oberfläche ist proportional der Länge der Normale von diesem Punkt bis zum Durchschnitt mit einer der drei Hauptebenen des Ellipsoids und umgekehrt proportional dem Quadrat der zu dieser Ebene senkrechten Axe.

Intensität der Schwere auf dem Ellipsoid.

Derselbe Mathematiker (2) hat Untersuchungen über den Gleichgewichtszustand flüssiger Massen angestellt, welche aufser der Anziehung ihrer eignen Moleküle noch derjenigen eines entfernten Punktes unterworfen sind, welcher mit der flüssigen Masse gleiche Winkelgeschwindigkeit hat. Die Formen sind verlängerte oder abgeplattete Ellipsoide, je nach der Gröfse der Winkelgeschwindigkeit oder des Drehungsmomentes der flüssigen Masse. — Von den Resultaten wird alsdann Anwendung gemacht (3) auf die Bestimmung der Form der Satelliten.

Gleichgewicht flüssiger Massen.

(1) Instit. 1849, 252. — (2) Compt. rend. XXVIII, 762; Instit. 1849, 193; Bericht darüber von Cauchy, Compt. rend. XXIX, 376. — (3) Instit. 1849, 204.

Abplattung einer rotirenden flüssigen Masse.

Roche (1) erinnert an einen von Huyghens aufgefundenen Satz, dafs, wenn in einer um eine Axe rotirenden flüssigen Masse die Centrifugalkraft am Aequator klein sei gegen die Schwere, die Abplattung der Hälfte des Verhältnisses beider Kräfte gleich sei. Roche beweist, was schon Huyghens behauptete, dafs dieses Resultat unabhängig von dem Gesetz sei, wonach die Schwere sich mit dem Abstand ändert; und er bemerkt, dafs Laplace (*Mec. cel. V, 6*) hierüber im Irrthum gewesen zu sein scheine.

Theorie der Ebbe u. Fluth.

Bronwin (2) macht auf die Unvollkommenheit der mathematischen Theorie der Ebbe und Fluth aufmerksam. Dieselbe zeige die Verzögerung des Eintritts dieser Erscheinungen nicht an, so dafs diese, wenn man von besondern Hülfshypothesen absehe, der Theorie zufolge völlig gleichzeitig mit der betreffenden Phase eintreten müssen. Er ist der Ansicht, dafs man, um die Theorie zu vervollständigen, die seitliche Verrückung der Wassertheilchen mit in Betracht ziehen müsse; zunächst stellt sich Bronwin übrigens die Aufgabe, die Laplace'schen Gleichungen integrabel zu machen, indem er δp oder die Variation des Druckes zu einer vollständigen Variation macht. Man mufs diese Rechnung in der angef. Arbeit selbst nachsehen.

Dynamik der Erdbeben.

Mallet (3) hat eine interessante Zusammenstellung aller statischen und dynamischen Zustände gegeben, welche den Erdbeben vorangehen und dieselben begleiten. Er macht zugleich auf diejenigen Punkte aufmerksam, auf welche die Aufmerksamkeit der Beobachter vorzüglich zu richten sey.

Akustik. Wellenlehre. Longitudinal- und Transversalwellen.

Eine Erschütterung im Innern eines nach allen Richtungen hin gleich elastischen Mittels ruft zwei Arten von Wellen hervor: eine longitudinale Welle, gewöhnlich Schall-

(1) Instit. 1849, 60. — (2) Phil. Mag. [3] XXXV, 187. 264. 338. — (3) Instit. 1849, 359.

welle genannt, und eine transversale, deren Geschwindigkeit nach Cauchy zu der der ersteren im Verhältnifs von 1 zu $\sqrt{3}$ stehen soll. — Nach den Aenderungen, welche Wertheim (1) in den Elasticitätsformeln angebracht hat, berechnet sich das Verhältnifs der Geschwindigkeiten nunmehr wie 1 : 2. Da die Formeln eigentlich für ein Mittel von unbegrenzter Ausdehnung gelten, so ist eine experimentelle Prüfung fast unmöglich. — Wertheim glaubt, dafs eine gröfsere Aufmerksamkeit auf die horizontalen und verticalen Erschütterungen, welche die Erdbeben begleiten, Ersatz für das mangelnde Experiment bieten und die ungleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit zweier Wellenarten würden entdecken lassen.

Longitudinal- und Transversalwellen.

Die Anwendung der Rechnung auf Mittel von begrenzter Form scheint unüberwindliche Schwierigkeiten darzubieten. Wertheim macht auf eine Thatsache aufmerksam, welche ihm in einem solchen Falle das Vorhandensein der beiden Wellenzüge zu beweisen scheint. Wenn man einen Stab oder eine flüssige Säule in Längenschwingungen versetzt, so hört man aufser dem Längenton noch dessen tiefere Octave. Savart (2) wollte diesen letzteren Ton aus einer, durch die longitudinale Bewegung hervorgerufenen, seitlichen Biegung des Stabes erklären. Wertheim dagegen schreibt ihn der transversalen Welle zu, und bringt unter andern Gründen gegen die Savart'sche Erklärungsweise vor, dafs der tiefere Ton auch in flüssigen Säulen entstehe und von ihm oft gehört worden sey; bei diesen sey die Savart'sche Erklärung offenbar nicht anzuwenden.

Challis (3) hat seine Bemühungen, die Geschwindigkeit der Wellenbewegung in elastischen Mitteln, insbesondere die des Schalles in der Luft, aus den Grundgleichungen der Hydrodynamik herzuleiten, fortgesetzt, unter fortwäh-

Fortpflanzung des Schalles. Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles.

(1) Compt. rend. XXIX, 697; Instit. 1849, 394. — (2) Instit. 1849, 415. — (3) Phil. Mag. [3] XXXIV, 88. 284. 353.

Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles.

render Polemik mit Stokes (1). — Challis hat im Verlauf seiner Untersuchungen gefunden, dafs man weder ebene noch sphärische Wellen in elastischen Mitteln annehmen könne; erstere nicht, weil nach einer Untersuchung von Earnshaw (2) »eine ebene Welle durch eine flüssige Masse nur dann vollständig fortgepflanzt werden kann, wenn sie sich durch das ganze Medium von einer Grenze zur andern erstreckt«, und weil, wie Challis aus den Gleichungen der Hydrodynamik folgert, verschiedene Theile der Welle sich mit ungleicher Geschwindigkeit fortbewegen; die sphärischen Wellen aber erweisen sich als unverträglich mit dem Grundsatz der Beständigkeit der Massen. Ueber diesen letzten Punkt verbreitet sich die Polemik der beiden genannten Mathematiker hauptsächlich. — Challis läfst die eigentliche Form der Welle unbestimmt; er gelangt mittelst Rechnungen (3), welche im Auszuge unverständlich sein würden, zu dem Ausdrucke für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $v = a \sqrt{1 + \frac{e\lambda^2}{\pi^2}}$, und durch Bestimmung von e, $v = a \sqrt{1 + \frac{4}{\pi^2}}$, worin a die bekannte Newton'sche Schallgeschwindigkeit bedeutet. Die Formel giebt $v = 916{,}322 \sqrt{1 + \frac{4}{\pi^2}} = 1086{,}25$ Fufs, während die Beobachtung 1089,42 Fufs geliefert hat. — Der Factor $\sqrt{1 + \frac{4}{\pi^2}}$ tritt hier an die Stelle der bekannten Laplace'schen Correction und ist dem Zahlenwerthe nach damit fast identisch. — Challis verwirft die Ansicht, als ob durch Wärmebindung und Entbindung in den verdünnten und verdichteten Wellentheilen eine Vergröfserung der Schallgeschwindigkeit entstehen könne. Die Wärme, meint er, müsse sich augenblicklich im Raume verbreiten, und eine

(1) Phil. Mag. [3] XXXIV, 52. 203. 348. — (2) Trans. of the Cambr. phil. soc. VI, part. 2, 203. — (3) Phil. Mag. [3] XXXIV, 88, 358.

Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles.

Temperaturerhöhung durch Compression könne nur in geschlossenen Räumen zu Stande kommen, wo die Wände die Wärmestrahlen in kurzer Zeit unzähligemal reflectiren. — Challis hat über diesen Punkt wie früher von Airy, so nun von Moon (1) eine Entgegnung gefunden. Er erklärt übrigens unter nochmaliger Verwahrung gegen das unlogische Verfahren von Stokes die Discussion seinerseits für geschlossen (2), wozu denn auch Stokes (3) beistimmt.

Da indessen Airy (4) einige Ansichten darüber bekannt gemacht hat, wie trotz der oben angeführten Resultate von Challis doch ebene Wellen denkbar seien, so sieht sich Letzterer veranlafst, auch hierauf nochmals zu erwidern (5). — Airy erhält allerdings mit Challis das Resultat, dafs, je weiter die Welle vorschreitet, um so mehr die Geschwindigkeit der Vor- und Rückwärtsbewegung ungleich wird, und dies sowohl bei Wasser- als bei Luftwellen. Er nimmt an, dafs hierdurch endlich an der Grenze das bekannte Ueberstürzen, Brechen oder Branden der Welle bedingt werde, was man immer beobachte, wenn eine starke Fluthwelle sich auf längere Strecken in einem Flufs fortpflanze. Ein solches Aufhören der Continuität in den Luftwellen, meint Airy, müsse die Verwandlung eines musikalischen Tones in ein Geräusch zur Folge haben. Um die Analogie beider Erscheinungen plausibel zu machen, führt er an, dafs Zischlaute vom Echo nicht wiedergegeben werden, gerade wie gebrochene Wellen an einer senkrechten Wand nicht zurückgeworfen werden, dafs ferner in den bekannten Flüstergallerien nicht die musikalischen Töne, wohl aber ein leises Geflüster weit an der Wölbung hinlaufe, wie die gebrochenen Wellen ihrerseits weit an Steindämmen hingehen, ohne ihre Form zu ändern.

(1) Phil. Mag. [3] XXXIV, 136. — (2) Phil. Mag. [3] XXXIV, 449. — (3) Phil. Mag. [3] XXXIV, 501. — (4) Phil. Mag. [3] XXXIV, 401. — (5) Phil. Mag. [3] XXXV, 241.

In der Erwiderung kommt Challis nochmals auf Stokes' unlogisches Verfahren zurück, und bemerkt bezüglich der Ansichten von Airy, dafs diese allen Erfahrungen widerstreiten, indem sowohl aus der alltäglichen Wahrnehmung, wie aus Biot's Versuchen folge, dafs Worte und musikalische Töne auf grofse Strecken unverändert fortgepflanzt werden und dafs daher die Wellen im Wesentlichen ihre Form behaupten müssen.

Verbreitung des Schalles in höhern Regionen.

Martins (1) theilt Beobachtungen mit, welche er mit Bravais über die Verbreitung des Schalles in der dünnen Luft hoher Regionen angestellt hat. Zwei Stimmgabeln, welche den Ton $\overline{c}$ gaben und, auf Resonanzkästchen angeschraubt, mit Stäbchen angeschlagen wurden, dienten als Schallquellen. Der Ton wurde bei einem ersten Versuche zu St. Cheron, 150^m über der Meeresfläche, zwischen 1 und 2 Uhr Nachmittags, bis auf 254^m Entfernung gehört; Abends um 11 Uhr dagegen bis zu 379^m. — Bei einem zweiten Versuche auf dem Faulhorn, 2620^m über der Meeresfläche, bei vollkommener Stille der Umgebung, trug der nämliche Ton bis zu 650^m Weite. — Bei einem dritten Versuche endlich, auf dem grofsen Plateau des Montblanc in 3910^m Höhe, wurde der Ton bis zu 337^m Entfernung vernommen. Nimmt man an, dafs die Intensität eines durch die nämliche Ursache erzeugten Tones sich wie die Dichte des umgebenden Mittels verhält und im umgekehrten Verhältnifs des Quadrates der Entfernung abnimmt, und reducirt hiernach die beobachteten Tragweiten auf die Dichte der umgebenden Luft, so hat man :

Station.	Höhe über der Meeresfl.	Beobacht. Tragweite.	Barometerst. bei 0°	Temperatur.	Dichte der Luft.	Reducirte Tragweite.
St. Cheron	150^m	254^m	744,3^{mm}	24°	0,900	268^m
		379^m	744,7	17°	0,923	394^m
Faulhorn	2620^m	550^m	558,5	7°,2	0,716	650^m
Montblanc	3910^m	337^m	447,9	— 3°,5	0,687	422^m

(1) Instit. 1849, 86.

Martins schreibt die gröfsere Tragweite in höheren Regionen der dort herrschenden Stille zu, und legt auf andere Ursachen, wie die Abwesenheit von Luftströmungen und Feuchtigkeit, welche die Luft dishomogen machen, nur ein untergeordnetes Gewicht.

Brechung der Schallstrahlen.

Doppler (1), überzeugt, dafs die Schallstrahlen beim Uebergang aus einem Mittel ins andere gebrochen werden müssen, hat vorgeschlagen, die Brechungsverhältnisse aus der totalen Reflexion herzuleiten. — Sowohl die Methode des Experimentirens, welche er vorschlägt, als die Rechnung, welche er auf eine Beobachtung von Colladon und Sturm gründet, beweisen, dafs Doppler annimmt, die Schallstrahlen werden beim Uebergang aus einem festen oder tropfbarflüssigen Körper in Luft vom Einfallsloth abgelenkt, wie die Lichtstrahlen; während doch gerade das Umgekehrte statthaben mufs, da der Brechungsexponent nichts anderes ist, als das Verhältnifs der Fortpflanzungsgeschwindigkeit in beiden Mitteln.

Töne durch den electrischen Strom.

Veranlafst durch die im vergangenen Jahre mitgetheilte Arbeit von Wertheim (2), hat de la Rive seine Untersuchungen (3) über die durch den electrischen Strom erregten Töne fortgesetzt (4), indem er, im Gegensatz zu Wertheim, der Ansicht ist, dafs nicht sowohl eine äufsere, durch den electrischen Strom ausgeübte Stofswirkung, als vielmehr eine im Innern der Masse vorgehende Umlagerung der Moleküle Ursache der beobachteten Töne sey.

Eisenfeile im Innern einer Spirale richtet sich, sobald ein Strom durch letztere geht, in Fäden der Axe der Spirale parallel; die Fäden bilden sich und zerfallen abwechselnd bei intermittirendem Strome. Aehnlich hat man sich die Lagerung der Moleküle in Eisen zu denken, wenn es magnetisirt wird, und die Moleküle vibriren um ihre natür-

(1) Wien. Acad. Ber. 1849, Mai, 322. — (2) Jahresber. für 1847 und 1848, 156. — (3) Jahresber. für 1847 u. 1848, 158. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXVI, 158.

Töne durch den electrischen Strom.

liche Gleichgewichtslage, bei intermittirendem Strome. Es stimmt mit dieser Ansicht die Beobachtung von Joule, dafs Eisenstäbe sich bei der Magnetisirung verlängern. Die genannten Wirkungen sind begreiflicher Weise lebhafter im weichen Eisen, als im gehärteten Stahle. Ist das Eisen oder der Stahl im Voraus magnetisirt, so erhält man durch die Spirale schwächere Schwingungen, wenn sie in gleichem Sinne, stärkere, wenn sie in entgegengesetztem Sinne wirkt.

Ein discontinuirlich durch einen Eisendraht selbst gehender Strom hat die nämliche Wirkung, welche er als äufserer Strom unter den günstigsten Umständen äufsern würde. Bei Stahldrähten oder sehr dicken Eisendrähten ist der äufsere Strom wirksamer. Die Wirkung des discontinuirlichen Stromes wird durch die gleichzeitige Wirkung des continuirlichen bei weichem Eisen vermindert, bei dem Stahle dagegen erhöht. Die verstärkende Wirkung im Stahle dauert selbst nach dem Aufhören des continuirlichen Stromes noch kurze Zeit fort und verschwindet ruckweise. — Alle genannten Erscheinungen erklären sich einfach, wenn man annimmt, dafs durch den durchgehenden Strom die Moleküle eine transversale Anordnung erhalten, wie sie durch die umgebende Spirale oder die Magnetisirung longitudinal gerichtet werden. Auch die transversale Wirkung des durchgehenden Stromes hat de la Rive durch Eisenfeile unter verschiedenen Umständen anschaulich gemacht, und bemerkt noch, dafs Joule gefunden, dafs sich Eisenstäbe unter Einwirkung eines durchgehenden Stromes verkürzen.

Ist der continuirliche Strom dem discontinuirlichen entgegengerichtet, so wird der Ton, welchen der letztere im weichen Eisen hervorruft, geschwächt, im Stahle hört man eine Aenderung, aber keine Abnahme der Stärke. Um den Einflufs der Magnetisirung bei durchgehendem discontinuirlichen Strome kennen zu lernen, legte de la Rive einen Stab weichen Eisens auf die beiden Pole des Elec-

Töne durch den electrischen Strom.

tromagneten, verhinderte jedoch die metallische Berührung durch ein dazwischen geschobenes Kartenblatt, und belastete das Eisen mit beträchtlichem Gewicht, um eine Verschiebung unmöglich zu machen. Der discontinuirliche Strom verursachte eine Reihe trockner Schläge, welche im Augenblicke der Thätigkeit des Electromagneten stärker und tiefer wurden, was auf einem stärkeren Oscilliren zwischen der longitudinalen und transversalen Lage beruht.

Die Versuche mit andern metallischen (nicht magnetischen) Leitern, welche de la Rive in dem zweiten Theile seiner Abhandlung beschreibt, sind in jeder Beziehung die nämlichen, welche schon im vorjährigen Berichte (1) mitgetheilt wurden.

Mehrfaches Tönen.

Wir kommen nochmals auf eine Arbeit Duhamel's (2) über vielfache Resonanz zurück, von welcher schon im vorjährigen Berichte (3) die Rede war. — Dafs ein und derselbe schwingende Körper mehrere Töne gleichzeitig geben kann, steht fest und wird von Niemand geläugnet. Dafs das Ohr viele Töne, deren Schwingungen gleichzeitig zu ihm gelangen, auch gleichzeitig und von einander unterschieden wahrnimmt, ist eben so gewifs. Da die Lufttheilchen, welche die verschiedenen Wellensysteme zum Ohre fortpflanzen, unter deren Einflufs immer nur *eine* resultirende Bewegung annehmen können, und dafs dem Ohr demnach die Fähigkeit innewohnen mufs, aus dieser resultirenden Bewegung die Perioden der componirenden Wellenzüge heraus zu hören, ist eine nothwendige Schlufsfolgerung. Worauf aber diese Fähigkeit beruht, darüber kann vorerst eine nähere Nachweisung nicht gegeben werden. — Wenn man annimmt, dafs diese Sätze seither allgemein anerkannt waren, so findet man in der Abhandlung Duhamel's nichts Neues. Dagegen mufs es im höchsten Grade auffallend erscheinen,

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 158. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXV, 45; Phil. Mag. [3] XXXIV, 415; Arch. ph. nat. X, 52. — (3) Jahresber. für 1847 u. 1848, 159.

Mehrfaches Tönen.

dafs Duhamel, nachdem er sich durch das bereits im vorjährigen Berichte erwähnte Experiment überzeugt hatte, dafs an allen Punkten einer elastischen Platte, welche gleichzeitig mehrere Töne giebt, die diesen entsprechenden Schwingungszustände wirklich vorhanden sind und von jedem Punkte also sämmtliche Töne gleichzeitig, wenn auch in verschiedener Stärke, ausgehen, — dafs er Angesichts dieser Thatsache eine frühere Ansicht, welche dadurch direct widerlegt wird, nicht nur nicht widerruft, sondern sogar aufs Neue vorbringt. — Bekanntlich hat Daniel Bernoulli die Möglichkeit der Coexistenz verschiedener Schwingungszustände in dem nämlichen elastischen Körper, welche man aus den gleichzeitig gegebenen Tönen schon anzunehmen geneigt sein mufste, auch aus den Bewegungsgesetzen elastischer Körper mathematisch abgeleitet. Nicht alle Physiker wollten indessen einsehen, wie es dem Ohre möglich sein sollte, aus der resultirenden Bewegung die Perioden der componirenden Schwingungen zu vernehmen, ohne dafs hierdurch übrigens im Geringsten ein Einwand gegen die Art, wie Bernoulli den Schwingungszustand characterisirt hatte, erhoben werden sollte. Duhamel aber glaubte auf mathematischem und experimentellem Wege den folgenden Satz begründet zu haben : Wenn ein Körper durch mehrere Ursachen erschüttert wird, welche einzeln die Töne hervorbringen würden, deren der Körper (nach seiner Form und Elasticität) fähig ist, so theilt sich seine Oberfläche in eine gewisse Anzahl von Abtheilungen, deren jede Schwingungen von anderer Dauer vollendet. Diese verschiedenen Schwingungszeiten gehören den Tönen an, welche den einzelnen wirkenden Ursachen entsprechen, und man befindet sich im nämlichen Falle, als ob mehrere getrennte Oberflächen, jede mit einem gesonderten Schwingungszustande, vorhanden wären. — Duhamel schlofs nämlich, dafs, wenn eine Platte z. B. zwei verschiedene Töne gebe, also mit verschieden geordneten Knotenlinien, jedesmal über der Knotenlinie des einen Tons und in der

Nähe derselben nur der andere Ton vernehmbar sei. Als er das Ohr über die verschiedenen Theile einer Platte hielt, welche gleichzeitig Grundton und Quinte gab, schien sich ihm seine Voraussicht zu bestätigen, und auch Versuche von Savart mit Resonanzröhren sprachen dafür. Niemand wird an der Richtigkeit dieser Wahrnehmungen zweifeln, die indessen zu dem oben aufgeführten Satze, welcher der anerkannten Bernoulli'schen Theorie widerspricht, keineswegs berechtigen. Duhamel hätte nun, nach seinen neueren Erfahrungen, um Mifsverständnissen vorzubeugen, seine frühere Ansicht offen widerrufen sollen.

Mehrfaches Tönen.

In der That hätte dann Antoine (1) nicht nöthig gehabt, eine Widerlegung zu unternehmen. Antoine giebt eine Aufzählung der Experimente, welche Mersenne, William Noble, Thomas Pigot, Daniel Bernoulli, Sauveur und Wallis angestellt, um das gleichzeitige Auftreten der verschiedenen Schwingungszustände an einer Saite nachzuweisen, welche dem Grundton und den harmonischen Obertönen entsprechen. Er sucht alsdann an Abbildungen die Form dieser Schwingungszustände zu erörtern. Seine Darstellung ist indessen mangelhaft, indem z. B., wenn Grundton und Octave einer Saite gleichzeitig tönen, der Mittelpunkt der Saite sicher nicht so lange in seiner gröfsten Ausweichung ruht, bis die Hälften, welche die Octave geben, in die entgegengesetzte Schwingungslage übergetreten sind. — Nachdem Antoine gezeigt, dafs neben den von ihm aufgeführten Thatsachen der oben mitgetheilte Satz von Duhamel nicht bestehen könne, giebt er noch einige Betrachtungen über den Violinbogen, die indessen nichts Neues (2) enthalten.

Theorie der Stöfse oder Schwebungen.

Von Vincent (3) ist eine Arbeit über die Stöfse oder Schwebungen erschienen, welche sich durch gediegene Durchführung und durch eine bei den französischen Ge-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 191; Phil. Mag. [3] XXXVI, 27. — (2) Vergl. Instit. 1840, 123. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXVI, 37.

Theorie der Stöfse oder Schwebungen.

lehrten nicht allzuhäufige Würdigung deutschen Verdienstes und Kenntnifs deutscher Fachliteratur auszeichnet. — Es ist zu bedauern, dafs Vincent die Arbeiten und Bemerkungen über Combinationstöne von Weber (1), Hällström (2), Röber (3) und Poggendorff (4) nicht gekannt oder doch nicht mitberücksichtigt und nicht seine Geschicklichkeit zur Aufhellung auch dieses immer noch dunkeln Gebietes zugleich angewendet hat. Denn jene Arbeiten beweisen, dafs weder der von Vincent citirte Satz Tartini's : »Wenn zwei Töne mit den Schwingungszahlen μ und μ' gleichzeitig angegeben werden, so hört man aufser ihnen noch einen resultirenden Ton, dessen Schwingungszahl dem gemeinschaftlichen Mafse von μ und μ' gleichkommt«, noch die Bemerkung Vincent's, dafs Ab- und Zunahme der Tonstärke, Stofs oder Schwebung und resultirender oder Combinationston, ein und dasselbe Phänomen seien und sich nur durch die Häufigkeit der Wiederkehr der nämlichen Thätigkeit unterscheiden, wie gegründet diese Ansicht auch sein mag,— zur Erklärung der bis jetzt wirklich beobachteten Combinationstöne ausreichen.

Die Stöfse oder Schwebungen, welche unter gewissen Umständen bei gleichzeitigem Anschlagen zweier oder mehrerer Töne gehört werden, hat bekanntlich der Crefelder Seidenmanufacturist Scheibler im zweiten, dritten und vierten Jahrzehnt unsers Jahrhunderts mit bewundernswerther Beharrlichkeit studirt, und die schönsten Anwendungen auf Tonmessung und Stimmung der Orgel und des Claviers darauf gegründet (5). Die Theorie dieser Phänomene war jedoch weder von Scheibler, noch von einem andern

(1) Pogg. Ann. XV, 216 und XXVIII, 10. — (2) Pogg. Ann. XXIV, 438. — (3) Pogg. Ann. XXXII, 333 und 492, Figuren dazu im XXXI. Band. — (4) Pogg. Ann. XXXII, 520. — (5) H. Scheibler's Schriften über musikalische und physikalische Tonmessung und deren Anwendung auf Pianoforte- und Orgelstimmung, Crefeld, 1838; Löhr, über die Scheiblersche Erfindung überhaupt und dessen Pianoforte- und Orgelstimmung insbesondere, Crefeld, 1837; Röber, Pogg. Ann. XXXII, 333 und 492, Figuren dazu im XXXI. Bande.

Physiker genügend aufgehellt; Vincent gebührt das Verdienst, diese Lücke vollständig ausgefüllt zu haben, indem er einestheils das allgemeine Gesetz aufgefunden hat, wonach aus der Abweichung von der Reinheit in irgend einem Tonintervall, in Schwingungen ausgedrückt, die Zahl der daraus hervorgehenden Stöfse, oder umgekehrt aus der Zahl der letzteren die ersteren gefunden werden können, — und er anderntheils eine vollständige Ableitung aller der Formeln gegeben hat, wonach die bei der Tonmessung und Orgelstimmung dienenden Tabellen berechnet werden können.

Theorie der Stöfse oder Schwebungen.

Der Fundamentalsatz der Theorie lautet: Wenn m : n das einfachste Zahlenverhältnifs der Schwingungszahlen (1) irgend einer Consonanz ausdrückt, wenn km und kn die wirklichen Schwingungszahlen beider Töne in einer gewissen Zeit sind, so hat man, um in der nämlichen Zeit *einen* Stofs hervorzubringen, *entweder* km um $\frac{1}{n}$, *oder* kn um $\frac{1}{m}$ Schwingung zu vermehren oder zu vermindern.

Vincent bemerkt, dafs dieser Satz ganz den Anschein eines Paradoxons habe, da der Stofs aus dem Zusammentreffen der Maxima der beiden Wellenzüge entstehe; allein dieser Schein verschwinde, wenn man bedenke, dafs 1) die Aenderung in der Schwingungszahl (wie die folgende Entwickelung sogleich zeigen wird) nicht genau, sondern nur angenähert so sei, wie in dem angeführten Satze behauptet wird, und dafs 2) der Stofs zwar nicht genau am Ende einer Secunde, sondern nach der kn ten Schwingung des tiefen, oder nach der km ten des hohen Tones erfolge, die Abweichung, als ein Bruchtheil einer Schwingungsdauer, aber so klein sei, dafs man sie nicht wahrnehme. —

(1) Unter einer Schwingung verstehen wir hier, wie in allen unsern Mittheilungen über Mechanik, Akustik und Optik, jedesmal den Inbegriff eines Hin- und Hergangs.

Theorie der Stöſse oder Schwebungen.

Den Beweis des obigen Satzes giebt Vincent zunächst für $n = 1$, sowohl für den Fall, daſs die Aenderung am höheren, als auch für den Fall, daſs sie am tieferen Tone angebracht werden soll. — Wir gehen gleich zu dem Beweise für den ganz allgemeinen Fall über. — Es seien m und n die Schwingungszahlen einer Consonanz und Primzahlen unter sich, es sei $\frac{m'}{n'}$ der dem Bruche $\frac{m}{n}$ zunächst liegende Näherungsbruch, welchen man aus der Verwandlung des letzteren in einen Kettenbruch erhält, so giebt $\frac{k\,m + m'}{k\,n + n'}$ das der Consonanz $\frac{m}{n}$ zunächst liegende Verhältniſs an, bei welchem nur eine Coincidenz während einer Secunde möglich ist, so daſs die Töne $k\,m + m'$ und $k\,n + n'$ *einen* Stoſs in der Secunde geben. — Das Verhältniſs $\frac{k\,m + m'}{k\,n + n'}$ läſst sich, ohne um einen in akustischer Beziehung in Betracht kommenden Werth von demselben abzuweichen, vereinfachen. Bedenkt man, daſs nach einer bekannten Eigenschaft der Kettenbrüche $n\,m' - m\,n' = \pm 1$ also $m' = \frac{m n' \pm 1}{n}$, so ist $\frac{km + m'}{kn + n'} = \frac{(kn + n')\,m \pm 1}{(kn + n')\,n}$

$$= \frac{km \pm \frac{1}{n + \frac{n'}{k}}}{kn} = \frac{km \pm \frac{1}{n}\left(\frac{1}{1 + \frac{n'}{kn}}\right)}{kn}$$

, und da man den Factor $\frac{1}{1 + \frac{n'}{kn}}$ ohne Bedenken $= 1$ setzen kann,

$\frac{k\,m + m'}{k\,n + n'} = \frac{k\,m \pm \frac{1}{n}}{k\,n}$. Ebensowohl hätte man $\frac{km + m'}{kn + n'}$

$= \frac{k\,m}{k\,n \pm \frac{1}{m}}$ finden können, womit der oben ausgesprochene Fundamentalsatz bewiesen ist. Vincent spricht diesen Satz noch auf folgende Weise aus: Um die Anzahl der Stöſse zu finden, welche zwei Töne, die sehr nahe eine Consonanz bilden, in einer gewissen Zeit geben, muſs man

die Zahl der Schwingungen, um welche der eine Ton von der Reinheit abweicht, multipliciren mit der Zahl, welche dem zweiten, als richtig angenommenen Ton in dem einfachsten Ausdruck des Consonanzverhältnisses zukommt. — Diesen Multiplicator nennt Vincent den *Consonanz-coëfficient.* — Auf die absolute Schwingungszahl kommt es hierbei, wie man sieht, gar nicht an, sondern nur auf die Art der Consonanz und die Gröfse der Abweichung von der Reinheit.

Theorie der Stöfse oder Schwebungen.

Um zu zeigen, wie Scheibler mittelst der von ihm sogenannten Combinationstöne ersten Grades und höherer Grade, wenn auch auf falscher theoretischer Grundlage (1), doch für die verschiedenen Consonanzen das richtige Verhältnifs zwischen der Zahl der Schwingungen und derjenigen der Stöfse finden konnte, beweist Vincent, dafs, wenn man im Verhältnifs $\frac{k\,m}{k\,n}$ den Zähler um eine kleine Gröfse α vermehrt, und den gröfsten Theiler des Verhältnisses $\frac{k\,m + \alpha}{k\,n}$ sucht, man immer im Verlauf der Rechnung zu einem Reste $r = n\,\alpha$ kommt, welcher im Verhältnifs zum Divisor, der nahe $= k$ ist, sehr klein ausfällt. — Scheibler hat denn in der That nichts anders gethan durch die wiederholte Aufsuchung der Differenzen und Differenzen von Differenzen, als was hier angedeutet ist, und bei der Aufsuchung des gemeinschaftlichen Theilers jedesmal geschieht.

Vincent giebt alsdann eine Auseinandersetzung des Scheibler'schen Metronoms und der Terminologie dieses Forschers; er nimmt mit diesem das Normal-$\bar{a}$ zu 440 ganzen Schwingungen oder 880 Vibrationen oder 6600 Pendelgraden an, und löst nun in eleganter und übersichtlicher Weise eine Reihe Aufgaben der Tonmessung und Instrumentenstimmung, welche in den angeführten Scheibler'schen Schriften zwar meist schon enthalten,

(1) Pogg. Ann. XXXII, 494 bis 504.

Theorie der Stöfse oder Schwebungen.

allein nicht eben klar vorgetragen sind. Wir führen beispielsweise die folgenden Aufgaben an:

1) Um wie viel Schwingungen in der Secunde mufs ein Ton der 12 Consonanzen erhöht oder erniedrigt werden, um einen Stofs in dieser Zeit zu geben? wie viel Stöfse erfolgen, wenn die Aenderung eine Schwingung beträgt? Die Antwort folgt unmittelbar aus obigem Satze und ist in der folgenden Tafel übersichtlich gegeben:

Nr.	Art der Consonanz.	Verhältnifs.	Schwingungen mehr oder weniger für 1 Stofs.		Stöfse mehr oder weniger für 1 Schwingung	
			höherer Ton.	tieferer Ton.	höherer Ton	tieferer Ton.
1	Einklang	1 : 1	1	1	1	1
2	Octave	2 : 1	1	$\frac{1}{2}$	1	2
3	Doppeloctave	4 : 1	1	$\frac{1}{4}$	1	4
4	Quinte	3 : 2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	2	3
5	Quarte	4 : 3	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	3	4
6	Grofse Terz	5 : 4	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{5}$	4	5
7	Kleine Terz	6 : 5	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{6}$	5	6
8	Grofse Sexte	5 : 3	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{5}$	3	5
9	Kleine Sexte	8 : 5	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{8}$	5	8
10	Duodecime	3 : 1	1	$\frac{1}{3}$	1	3
11	Decime	5 : 2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{5}$	2	5
12	Septemdecime	5 : 1	1	$\frac{1}{5}$	1	5

2) Wenn man a = 220 Schwingungen, sowie die aufsteigende Terz, Quart, Quinte, Sexte als gegeben betrachtet, wie viel mufs man diese letzteren ändern, damit sie mit a einen Stofs in der Secunde geben, und wie viel Stöfse geben die so geänderten Töne mit dem $\bar{a}$ von 440 Schwingungen? Die Beantwortung ist ebenfalls eine leichte Folgerung aus dem Fundamentalsatze.

Wenn $\frac{m}{n}$ eine Consonanz ist und m und n Primzahlen unter sich und beide ungerade sind, so stellen $\frac{m \cdot 2^p}{n}$ und $\frac{m}{n \cdot 2^p}$ höhere und tiefere Octaven vor; die Anzahl von Schwingungen, um welche man einen Ton dieser Intervalle ändern mufs, um 1 Stofs zu erhalten, oder die An-

zahl Stöfse für eine Schwingung mehr oder weniger sind die folgenden :

Theorie der Stöfse oder Schwebungen.

	Schwingungen für 1 Stofs.		Stöfse für 1 Schwingung.	
	Höherer Ton.	Tieferer Ton.	Höherer Ton.	Tieferer Ton.
$\frac{m}{n}$	$\frac{1}{n}$	$\frac{1}{m}$	n	m
$\frac{m.2^p}{n}$	$\frac{1}{n}$	$\frac{1}{m.2^p}$	n	$m.2^p$
$\frac{m}{n.2^p}$	$\frac{1}{n.2^p}$	$\frac{1}{m}$	$n.2^p$	m

Unter den für $\frac{m}{n}$ gemachten Voraussetzungen bleibt demnach die Anzahl der Stöfse oder Schwingungen die nämliche für alle höheren Octaven, wenn die kleine Aenderung am höheren Tone, — für alle tieferen Octaven, wenn die Aenderung am tieferen Tone angebracht ist. Die Anzahl der Schwingungen wächst dagegen im Verhältnifs der Octave, die Anzahl der Stöfse im umgekehrten Verhältnisse, wenn man zu tieferen Octaven übergeht, aber am höheren Tone ändert, oder zu höheren Octaven übergeht und am tieferen Tone ändert.

Gesetzt, man bringe an dem a eine kleine Aenderung an, so dafs es mit a eine gewisse Anzahl von Stöfsen gebe, oder man substituire dem a, wie Scheibler sich ausdrückt, ein Hülfs- a, so findet man auf folgende Weise die Anzahl von Stöfsen, welche irgend ein Ton der gleichtemperirten Scale mit dem Hülfs-a macht, oder die Pendelnummer X, bei welcher irgend eine leicht zu beobachtende Stofszahl N auf eine Schwingung kommt.

Es sei A die Schwingungszahl des Hülfs-a, B die eines Tons der temperirten Scale, $\frac{m}{n}$ dasConsonanzverhältnifs von A zu B, wenn a nicht geändert wäre, so ist $\left(B-\frac{m}{n}A\right)n$ die Anzahl der Stöfse in der Secunde und $X=\left(B-\frac{m}{n}A\right)n.\frac{60}{N}$ (1) die gesuchte Pendelnummer.

Theorie der Stöfse oder Schwebungen.

Wenn das Normal-$\bar{a}$, anstatt 440 Schwingungen, 420 oder 460 Schwingungen macht, tritt in der oben berechneten Pendelnummer eine Aenderung ein. Betrachtet man das Hülfs-a als aus zwei Theilen bestehend, aus dem reinen a, welches halb so viel Schwingungen hat als $\bar{a}$, und der von den Stöfsen abhängigen Abweichung ε, so wird von einer Aenderung von $\bar{a}$ nur der Theil a afficirt werden, und man hat:

$$(2)\quad \begin{aligned} X &= \left\{ B - \frac{m}{n}(a + \varepsilon) \right\} n \frac{60}{N} \text{ für das Normal-}\bar{a} \\ X' &= \left\{ B' - \frac{m}{n}(a' + \varepsilon) \right\} n \frac{60}{N} \text{ für d. abweichende } \bar{a} \end{aligned}$$

Bezeichnet man die beiden $\bar{a}$ mit D und D', so ist $B' = B\frac{D'}{D}$, $a' = a\frac{D'}{D}$, daher $X' = -\varepsilon \cdot m \frac{60}{N} + \left(X + \varepsilon\, m \frac{60}{N}\right)\frac{D'}{D}$ oder wenn man den Unterschied $D' - D = d$ setzt

$$(3)\quad X' = X + \left(X + \varepsilon \cdot m \frac{60}{N}\right)\frac{d}{D}$$

Um auch den Uebergang aus einer hiernach berechneten Tafel zu einer ähnlichen Tafel, für welche das Hülfs-a um Weniges höher oder tiefer liegt, durch eine einfache Correction auszudrücken, kann man die Gleichungen (2) benutzen, wenn man in der zweiten derselben nicht B' und a', sondern ε accentuirt, da auf diese Gröfse nunmehr die Aenderung fällt. Man erhält

$$(4)\quad X' - X = (\varepsilon - \varepsilon')\, m \frac{60}{N}$$

Da $B - \frac{m}{n} a$ die Anzahl der Schwingungen bedeutet, um welche der temperirte Ton von dem reinen Intervall abweicht, so kann man diese Gröfse mit Δ bezeichnen, und aus der ersten der Gleichungen (2) und der Gleichung (3) erhält man dann:

$$(5)\quad X' = X + \frac{60}{N}\, n\, \Delta \frac{d}{D}$$

Theorie der Stöſse oder Schwebungen.

Ist eine Tafel der Werthe von X ein für allemal berechnet, so sind es namentlich die Formeln (4) und (5), welche bei der Berechnung von Tafeln für Tonmessung und Instrumentenstimmung in besondern Fällen zur Anwendung kommen. Zur leichteren Anwendung der Formel (5) giebt Vincent mehrere Hülfstafeln, deren eine die Werthe $\frac{1}{D}, \frac{2}{D} \dots \frac{9}{D}$ für D = 440 enthält; die folgende giebt die Werthe von Δ für die Töne der temperirten Scale:

Ton.	Genaues Intervall $\frac{m}{n}\bar{a}$	Temperirtes Intervall. B	Δ
a = $\frac{1}{2}$ $\bar{a}$	440,000	440,000	0,000
b = $\frac{8}{15}$ "	469,333	466,164	− 3,169
h = $\frac{9}{16}$ "	495,000	493,884	− 1,116
$\bar{c}$ = $\frac{3}{5}$ "	528,000	523,251	− 4,749
$\overline{cis}$ = $\frac{5}{8}$ "	550,000	554,365	+ 4,365
$\bar{d}$ = $\frac{2}{3}$ "	586,667	587,329	+ 0,662
$\overline{es}$ = $\frac{32}{45}$ "	625,778	622,253	− 3,525
$\bar{e}$ = $\frac{3}{4}$ "	660,000	659,255	− 0,745
$\bar{f}$ = $\frac{4}{5}$ "	704,000	698,456	− 5,544
$\overline{fis}$ = $\frac{5}{6}$ "	733,333	739,989	+ 6,656
$\bar{g}$ = $\frac{8}{9}$ "	782,222	783,991	+ 1,769
$\overline{as}$ = $\frac{15}{16}$ "	825,000	830,609	+ 5,609
$\bar{a}$ = 1 "	880,000	880,000	0,000

Wenn zwei Töne nahe im Verhältniſs der Consonanz m : n stehen, so ist ihr genaues Verhältniſs $\frac{mk}{nk + n'}$ leicht auszumitteln, wenn sie eine leicht zu zählende Menge von Stöſsen in einer bestimmten Zeit mit einander machen. Ist die Anzahl der Stöſse b, so ist $n' = \pm \frac{b}{m}$ die Anzahl der Schwingungen, um welche der eine Ton nk von der Reinheit abweicht. — In den meisten Fällen aber wird die Zahl der Stöſse nicht leicht zu bestimmen sein, und es ist dann erforderlich, zwischen beiden Tönen einen Hülfston einzuschalten, der mit jedem der beiden gegebenen zählbare Stöſse macht. Das Verhältniſs der Schwingungs-

Theorie der Stöfse oder Schwebungen.

zahlen sei nahe durch m : p : n ausgedrückt und m, n, p seien Primzahlen unter sich. Macht mk mit pk in der Sekunde B Stöfse, so ist das Verhältnifs der Schwingungszahlen $\frac{mk}{pk+\frac{B}{m}}$; macht der zweite Ton mit dem dritten B′ Stöfse, so gilt für sie das Verhältnifs $\frac{pk+\frac{B}{m}}{nk+\frac{nB}{mp}+\frac{B'}{p}}$; und ist endlich die Anzahl der Stöfse des ersten mit dem dritten Tone b, so hat man :

$$\frac{mk}{nk+\frac{b}{m}} = \frac{mk}{pk+\frac{B}{m}} \quad \frac{pk+\frac{B}{m}}{nk+\frac{nB}{mp}+\frac{B'}{p}} = \frac{mk}{nk+\frac{nB}{mp}+\frac{B'}{p}}$$

oder $n' = \frac{b}{m} = n\left(\frac{B}{mp} + \frac{B'}{pn}\right)$.

In den meisten Fällen wird die Voraussetzung, dafs m, n und p Primzahlen unter sich sind, nicht zutreffen, da man schon, um den Ton p einschalten zu können, häufig m und n mit der nämlichen ganzen Zahl multipliciren mufs. Sind α, β, γ die gemeinschaftlichen Mafse von m und p, n und p, m und n, so wird die letzterhaltene Gleichung

$$\frac{\gamma b}{m} = n\left(\frac{\alpha B}{mp} + \frac{\beta B'}{np}\right)$$

Hat man zwischen zwei Tönen m und m^h, h — 1 Zwischentöne m', m'', . . . m^{h-1} einschalten müssen, und die Stöfse zwischen je zwei zunächst liegenden B, B′, B″ . . . gemessen, so ist die Abweichung von der Reinheit im Tone m^h ausgedrückt durch :

$$m^h\left\{\frac{B\,\alpha}{m\,m'} + \frac{B'\,\beta}{m'\,m''} + \frac{B''\,\gamma}{m''\,m'''} + \ldots + \frac{B^{h-1}\,\omega}{m^{h-1}\,m^h}\right\}$$

Um mittelst Zählung der Stöfse die absolute Schwingungszahl eines Tones auszumitteln, braucht man nur von dem Tone mk stufenweise bis zu einem andern $m^h\,k + \varepsilon$ fortzugehen, der mit dem ersteren entweder genau eine

Consonanz Mk oder nahe diese Consonanz $Mk + \varepsilon'$ giebt. Man hat alsdann :

Theorie der Stöfse oder Schwebungen.

$$m^{(h)} k + \varepsilon = M k + \varepsilon' \quad \text{oder} \quad k = \frac{\varepsilon - \varepsilon'}{M - m^h}$$

Die Beispiele, mit welchen Vincent die Theorie und die Anwendung auf das Klarste erläutert, sowie die Begründung der Anwendung zur Stimmung der Orgel mit oder ohne Beibehaltung ihrer dermaligen Höhe, mag man in der Abhandlung selbst nachsehen.

Apparate.

Sainte-Preuve (1) hat vorgeschlagen, die Fortpflanzung des Schalles in festen und flüssigen Körpern zur Telegraphie zu benutzen, indem man die Stationen durch feste Stäbe oder mit Flüssigkeit gefüllte Röhren verbinde.

Physiologische Akustik. Geschwindigkeit der Schall- und Lichtquellen.

Fizeau (2) hat der philomat. Gesellschaft einen Vortrag gehalten über die Aenderungen in der Tonhöhe oder in der Farbe des Lichtes, welche aus der Bewegung der Schall- oder Lichtquelle oder auch aus derjenigen des Beobachters folgen. Er berechnet die Geschwindigkeiten, welche eine Aenderung der Tonhöhe um einen halben oder ganzen Ton, oder um eine Terz oder Octave hervorbringen können, und zeigt die Uebereinstimmung der Beobachtung mit der Theorie an einem akustischen Apparate. Derselbe besteht aus einem vertikalen Metallring, der auf der innern Seite Zähne trägt, an welche ein elastisches Plättchen, welches am Umfang eines rasch rotirenden Rades sitzt, anschlägt. Da die Bewegung beim Anschlag an dem höchsten und tiefsten Punkte in entgegengesetzter Richtung erfolgt, so kann man die Geschwindigkeit so einrichten, dafs man unten den Grundton, oben die Octave und an den dazwischenliegenden Punkten nach einander alle Mitteltöne hört. — Fizeau berechnet ferner, wie grofs die Verrückung gewisser Strahlen im Spectrum ist, welche durch die Geschwindigkeit der Venus oder der Erde bedingt wird.

Fizeau hätte noch zufügen sollen, dafs alle diese Be-

(1) Instit. 1849, 322. — (2) Instit. 1849, 11.

Geschwindigkeit der Schall- und Lichtquellen.

merkungen schon vor mehreren Jahren von Doppler, Ballot (1) u. A. wiederholt besprochen worden sind.

Nach einer der Akademie der Wissenschaften zu Brüssel von Crahay (2) gemachten Mittheilung hat Montigny beim Herablaufen von einem Berge bei Namur die Glocken dieser Stadt, welchen er sich näherte, auffallend höher, und wenn er sich entfernte tiefer zu hören geglaubt. Wenn er so lief, dafs er in gleichem Abstande von der Schallquelle blieb, oder einen tönenden Körper in der Hand hielt, war die Tonhöhe die nämliche, welche er im Zustande der Ruhe vernahm. — Wir sind übrigens mit Crahay der Meinung, dafs Montigny ein sehr gewandter Schnellläufer (für eine Erhöhung um einen halben Ton müssen 16^m in der Sekunde zurückgelegt werden) sein müsse, um auf diese Art wahrnehmbare Höhenunterschiede zu erhalten.

Ueber die menschliche Stimme.

Aus vollständigeren Mittheilungen (3), welche wir im vorjährigen Berichte (4) nur anführen, nicht mehr benutzen konnten, tragen wir noch Einiges aus Segond's Arbeit über den Klang der menschlichen Stimme nach. Nachdem Segond bemerkt, dafs die Klangfarbe (*timbre*) eines Tones durch die Beschaffenheit der Materie, welche ihn hervorbringt, durch die Art der Tonerzeugung, durch den verschiedenen Anspruch, durch die Beschaffenheit der Medien, in welchen der Ton sich bildet, bestimmt werde, betrachtet er den Einflufs der verschiedenen Theile des menschlichen Stimmorgans auf die Klangfarbe des Tons. 1) *Luftröhre und Brusthöhle* haben Einflufs auf den Klang, sowohl in sofern ihre Beschaffenheit die Geschwindigkeit des Luftstromes bedingen, als auch als Resonanzapparate. 2) *Die Stimmritze* hat Einflufs, insofern durch ihr Verhalten Brust- und Falsettstimme bedingt wird. Ist der hintere bewegliche Theil der Stimmritze nicht ganz geschlossen, so ändert sich

(1) Jahresber. für 1847 und 1848, 159. — (2) Inst. 1849, 37. — (3) Arch. gén. de Médec. Mars. 1848; Jahrb. d. ges. Medicin, LXI, 9. — (4) Jahresbericht für 1847 und 1848, 160.

Ueber die menschliche Stimme.

der Klang der Stimme. Krankheiten des Kehlkopfs haben den entschiedensten Einfluſs auf die Klangfarbe. — Am meisten aber wird der Klang durch die Weite und sonstige Beschaffenheit 3) des *Ansatzrohres* bedingt, welches durch *Schlund*, *Mund-* und *Nasenhöhle* gebildet wird. — Von den Dimensionen des Schlundes, namentlich der Entfernung der hinteren Schlundpfeiler von den vorderen, hängt die Klangfülle der Stimme ab. — Der helle Ton der Stimme vermindert sich, wenn man die Zungenwurzel hebt, Entzündung der Schleimhaut des Schlundes nimmt der Stimme ihren Glanz und ihre Reinheit. — Ist der Kehlkopf so hoch als möglich gezogen und der Mund weit geöffnet, so ist der Ton schreiend. Er verliert diesen Character in dem Maaſse, als bei der nämlichen Kehlkopfstellung der Mund mehr und mehr geschlossen ist. — Sind bei einem Individuum die Kinnladen sehr entwickelt, der Mund aber klein, so klingt seine Stimme gedämpft, im umgekehrten Falle ist die Stimme hell. — Ist der Mund verschlossen, so daſs die Stimme nur zu den Nasenlöchern heraustritt, so ist sie zwar etwas gedämpft, klingt aber nicht unangenehm (erster Grad des Nasentons); ist der Mund offen, eben so die Nasenöffnung, hallt der Ton in den hinteren Nasenöffnungen wieder und tritt durch Mund und Nase aus, so tritt der Character der Nasenstimme schon deutlicher hervor (zweiter Grad); der stärkste Nasenklang (dritter Grad) tritt ein, wenn die vordern Nasenlöcher geschlossen sind, während der Mund geöffnet ist. — Ueber die Einflüsse, welche verschiedene Zustände des Organismus, Alter, Race, und Klima auf die Klangfarbe ausüben, fehlt es noch an Beobachtungen. — Die *Stimme bei der Inspiration* (1), welche auch bei manchen Thieren, dem Hunde, der Katze, dem Pferde, dem Esel beobachtet worden ist, kommt bei dem Menschen namentlich beim Lachen, beim Weinen und Schluchzen vor. Durch Uebung kann man den ganzen Umfang der Exspira-

(1) Jahrb. der ges. Medicin, LXI, 11.

tionsstimme, sowohl der Brust- als der Falsetttöne, auch bei der Inspiration erhalten. Der Character der Töne ist jedoch etwas verändert, sie scheinen immer aus einer gröſseren Entfernung zu kommen. Segond ist der Ansicht, daſs das Bauchreden ganz mit der Inspirationsstimme ausgeführt werde, giebt indessen zu, daſs manche Consonanten, wie das s und r, nur schlecht mit dieser Stimme hervorzubringen sind.

Stimmorgan.

Die Physiologen waren, nach dem Vorgange J. Müller's, der Ueberzeugung, daſs die zwei Register der menschlichen Stimme, Brust- und Falsettstimme, beide durch die untern Stimmbänder erzeugt werden, je nachdem diese in ihrer ganzen Breite oder nur an den die Stimmritze begrenzenden Rändern schwingen. — Segond (1) glaubt dagegen durch seine Beobachtungen und Versuche gefunden zu haben, daſs die Bruststimme von den untern, die Falsettstimme von den oberen Stimmbändern herrühre. Alle Thiere mit zwei Registern haben auch die beiden Paare von Stimmbändern, wie z. B. Hunde und Katzen. Wenn man die untern Stimmbänder in der Kehle einer Katze zerstöre, so lasse sie gleich nach geheilter Wunde das Miauen, welches ihr Falsett sei, wieder in voller Reinheit hören. Man könne, wenn man einer Katze das Maul weit öffne, die Zunge hervorziehe und den Kehldeckel emporhalte, die obern Stimmbänder schwingen sehen; durchschneide man sie, so höre das Miauen auf. Auch Versuche mit Hunden gaben Segond das nämliche Resultat.

Optik.

Lichtquellen.

Phosphorescenz lebender Thiere.

Pring (2) hat Beobachtungen über die Phosphorescenz eines kleinen Seethiers mitgetheilt, welches er für *Noctiluca miliaris* hält. Der galvanische Strom erhöhte seinen Glanz, im Sauerstoff und in Kohlensäure leuchtete es stärker, im letztern Gase starb es jedoch bald. Schwefelwasserstoff

(1) Compt. rend. XXVIII, 538. — (2) Instit. 1849, 326.

zerstörte das Licht rasch. Stickstoff, Stickoxyd und Wasserstoff hatten keinen merklichen Einfluſs. Die Mineralsäuren erhöhen den Glanz kurze Zeit und zerstören ihn gleich nachher. Chloroform vermehrt den Glanz anfangs, doch stirbt das Thier bald darin, ebenso in Aether.

Theorie des Lichtes.

Cauchy (1) characterisirt in mehreren Mittheilungen den Gang seiner neuesten Forschungen über die mathematische Theorie der Bewegung des Aethers, welche durch ihre Uebereinstimmung mit Jamin's experimentellen Resultaten das Interesse der Physiker in erhöhtem Maſse in Anspruch nehmen. Wir müssen auf diese Mittheilungen selbst verweisen, da eine Abkürzung, wie sie der hier verstattete Raum erfordern würde, nicht thunlich ist. — Nur auf zwei Hauptpunkte wollen wir besonders aufmerksam machen, auf die Leichtigkeit der Behandlung, welche Cauchy für diese verwickelteren Untersuchungen durch Einführung der imaginären Variabeln erzielte, die er symbolische Verschiebungen der Aethertheilchen nennt, da ihre reellen Theile die wirklichen Verschiebungen bedeuten, und auf das neue Princip, welches Cauchy für die Berechnung der Erscheinungen beim Uebergang einer Welle aus einem Mittel in das andere, an der Stelle der bekannten Fresnel'schen Hypothesen, einführte, und welches er mit folgenden Worten ausdrückt: Die Molekularverschiebungen parallel den Coordinatenaxen und die Ableitungen dieser Verschiebungen nach den unabhängigen Variabeln, wenigstens diejenigen der letzteren, deren Werthe nicht durch die Gleichungen der unendlich kleinen Bewegungen schon bestimmt sind, müssen im Allgemeinen *continuirliche* Functionen der Variabeln seyn, d. h. sie müssen mit den Coordinaten und der Zeit in unmerklichen Uebergängen sich ändern. Man gelangt zu diesem Continuitätsprincip, sagt Cauchy, sowie man annimmt, daſs die kleinen Bewegungen der Aethertheilchen in jedem Mittel durch

(1) Compt. rend. XXVIII, 2. 25. 57; XXIX, 762; Instit. 1849, 26.

Theorie des Lichtes.

lineare partielle Differenzialgleichungen mit constanten Coëfficienten ausgedrückt werden können. — Die Fresnel'schen Reflexionsformeln gelten fortan nur in dem einen besondern Fall, wenn die dritte Wurzel der Gleichung vom dritten Grad, welche den drei im Allgemeinen auftretenden Wellenzügen entspricht (1), für die beiden aneinandergrenzenden Mittel Null ist. — Cauchy giebt die Anwendung seiner Theorie auf die Farben dünner Schichten (2), und macht auf die für krystallisirte Mittel der Rechnung noch besonders zu unterlegenden Bedingungen (3) aufmerksam. — In dieser letzteren Beziehung sagt er, dafs jeder Krystall durch gleich weit von einander abstehende Ebenen, welche mit den drei rechtwinkligen oder schiefen Coordinatenaxen parallel laufen, in ein Netz congruenter Zellenräume zerlegt werden könne. Jeder Zellenraum enthalte die nämliche Molekulargruppe in derselben Anordnung und Orientirung. Der Aether müsse daher ebenfalls auf ganz gleiche Weise in allen Zellenräumen vertheilt seyn. Die Gleichungen, welche die Vibrationsbewegung in einem homogenen Krystall ausdrücken, seien demnach lineare Gleichungen mit periodischen Coëfficienten, die sich nicht ändern, wenn man im Sinne einer der drei Coordinatenaxen um eine ganze Zellenlänge vor- oder rückwärts gehe. — Im leeren Raume gehen die periodischen Functionen in constante über. Darüber, wie sich hiernach in amorphen durchsichtigen Mitteln die Gleichungen gestalten müssen, spricht sich Cauchy bei dieser Gelegenheit nicht aus.

Challis (4) hat seine früheren Bemühungen (5) fortgesetzt, die Bewegung des Lichtäthers aus den Grundgleichungen der Hydrodynamik abzuleiten. Bezüglich des Durchgangs durch durchsichtige Mittel nimmt Challis an, dafs in allen der Aether von gleicher Dichte sey, und die Verzögerung der

(1) Vgl. Jahresber. für 1847 u. 1848, 165. — (2) Compt. rend. XXVIII, 333; Instit. 1849, 98. — (3) Compt. rend. XXIX, 643. 728. — (4) Phil. Mag. [3] XXXIV, 225. — (5) Jahresber. für 1847 und 1848, 165.

Bewegung in stärker brechenden Mitteln allein durch den Widerstand der materiellen Moleküle bedingt sey. Diesen Widerstand dürfe man stetig wirkend annehmen, wegen der Kleinheit der Moleküle und weil ihre Wirkungssphäre ihren eignen Durchmesser mehrmals übertreffe. — Challis findet, indem er von diesen Principien ausgeht, dafs die Elasticitätsoberfläche ein Ellipsoid sei, was bekanntlich von dem Fresnel'schen Resultate abweicht. Dagegen findet Challis als Oberfläche, deren Leitstrahlen die Geschwindigkeit der zwei senkrecht zu einander polarisirten Strahlen in Richtung dieser Strahlen vorstellen, die Fresnel'sche Wellenfläche. In einer folgenden Arbeit (1) beweist Challis, dafs die Längenschwingungen in einem Strahl durch die Function $\sin \frac{2\pi}{\lambda}\left(z - at\sqrt{1 + \frac{e\lambda^2}{\pi^2}}\right)$ gegeben sind, worin λ die Wellenlänge, a und e Constanten sind, ferner dafs das Licht im Allgemeinen aus verschiedenen Strahlen besteht, deren λ ungleich sind, während für sie a und $\frac{e\lambda^2}{\pi^2}$ die nämlichen sind; dafs Licht, welches unmittelbar von irgend einer beliebigen Quelle kommt, immer gewöhnliches Licht ist, welches in allen Richtungen gesehen und erst durch Zurückwerfung oder Brechung in polarisirtes Licht verwandelt wird.

Theorie des Lichtes.

Fizeau (2) ist es gelungen, eine Methode ausfindig zu machen, nach welcher die Geschwindigkeit des Lichtes durch terrestrische Beobachtungen gemessen werden kann. Zwei Fernröhren waren in einer Entfernung von 8633 Meter, das eine auf einem Hause von Suresne, das andere auf dem Montmartre aufgestellt, und direct einander zugekehrt. Das eine Fernrohr war in der Nähe des Brennraumes an der Seite geöffnet und empfing intensives Licht von einer Lampe, welches durch ein unter 45° gegen

Geschwindigkeit des Lichtes.

(1) Phil. Mag. [3] XXXIV, 225. — (2) Compt. rend. XXIX, 90; Instit. 1849, 233; Arch. ph. nat. XI, 308; Pogg. Ann. LXXIX, 167.

Geschwindigkeit des Lichtes.

die Axe des Instrumentes geneigtes, übrigens durchsichtiges Spiegelglas zum Theil in der Richtung nach dem zweiten Fernrohre reflectirt wurde. Dort angelangt wurde es von einem senkrecht zur Axe des Instrumentes gestellten Metallspiegel reflectirt, und letzterer wurde daher vom Beobachter am ersten Fernrohr als ein glänzender Lichtpunkt gesehen. — Durch das Feld dieses Fernrohrs ging der Rand einer kreisförmigen Scheibe, an welchem 720 Zähne durch eben so grofse Zwischenräume getrennt waren, so dafs, während das Rad rotirte, das Gesichtsfeld abwechselnd von einem Zahne verdeckt oder durch einen Zwischenraum geöffnet war. — Es ist klar, dafs, wenn eben so viel Zeit verfliefst, bis ein Zwischenraum durch einen Zahn ersetzt wird, als das Licht braucht, um den Raum zwischen den beiden Stationen hin- und zurück zu durcheilen, der Lichtpunkt für den Beobachter am ersten Fernrohr fortwährend unsichtbar bleiben wird, während er bei der doppelten Rotationsgeschwindigkeit gesehen wird u. s. w. — Bei Fizeau's Messungen trat die erste Verfinsterung bei 12,6 Umdrehungen des Rades in der Secunde ein. — Das Mittel aus 28 Beobachtungen ergab eine Geschwindigkeit von 70948 Meilen (25 auf 1°) in der Secunde, was gleich ist 42569 geogr. Meilen; während die genauesten astronomischen Messungen 41518 Meilen, mit einem wahrscheinlichen Fehler von etwa 20 Meilen, ergeben haben.

Interferenz. Powell's Interferenzstreifen.

Stokes (1) hat auf Anwendungen aufmerksam gemacht, welche man von den von Powell (2) beobachteten und beschriebenen Interferenzstreifen machen kann. — Ehe man die verzögernde Platte einsenkt, fixirt man mit dem verticalen Faden des Fernrohrs eine Frauenhofer'sche Linie. 1) Man bestimmt die Aenderung in Brechungsverhältnifs der Platte, von einer fixen Linie zur andern, wenn das absolute Brechungsverhältnifs für eine Linie bekannt ist, indem man die Anzahl der Streifen zählt und die

(1) Instit. 1849, 159. — (2) Jahresber. für 1847 u. 1848, 167.

Unterabtheilungen schätzt, welche zwischen jene fixen Linien fallen. 2) Man bestimmt den absoluten Brechungscoëfficienten der Platte für eine Linie, indem man die Streifen zählt, welche vor dem Faden vorübergehen, wenn man die verzögernde Platte um einen gewissen Winkel gegen das einfallende Licht neigt. 3) Man bestimmt die Aenderung im Brechungscoëfficient der Flüssigkeit für eine bestimmte Linie, bei Aenderung der Temperatur, indem man die Zahl von Streifen beobachtet, welche während des Steigens oder Sinkens der Temperatur vor dem Faden des Fernrohrs vorübergeht. Die Temperaturänderung mufs hierbei an einem sehr empfindlichen, in die Flüssigkeit tauchenden Thermometer gemessen werden. 4) Man bestimmt die Aenderung des Brechungscoëfficienten einer bestimmten fixen Linie im Spectrum eines doppelbrechenden Körpers, welche mit der Aenderung der Neigung des Strahles gegen die Krystallaxen eintritt, indem man die Streifen zählt, welche für eine gewisse Drehung oder Neigung der Krystallplatte vor dem Faden des Fernrohrs vorübergehen. — Stokes bespricht aufserdem noch die Streifen im secundären Spectrum eines achromatischen Prisma's, sowie die zuerst von Brewster beschriebenen Streifen, welche man beobachtet, wenn man das Spectrum durch eine enge Spalte betrachtet, welche der Länge nach zur Hälfte mit einem Glimmerblatte geschlossen ist. — Es wäre eine ausführlichere Publication der hier besprochenen Arbeit zu wünschen, woraus man namentlich entnehmen könnte, ob Stokes die vorgeschlagenen Methoden selbst experimentell geprüft und gut befunden hat.

Powell's Interferenzstreifen.

Interferenz bei grofsen Gangunterschieden.

Eine seit mehreren Jahren angekündigte Arbeit von Fizeau und Foucault (1) über Interferenz bei grofsen Gangunterschieden, deren Resultaten von den Berichter-

(1) Ann. ch. phys [3] XXVI, 138; der Akademie am 2. Nov. 1845 eingereicht.

Interferenz bei grofsen Gangunterschieden.

stattern der französischen Akademie (1) eine glänzende Anerkennung gezollt wurde, liegt nun vor.

Man hat bekanntlich gefunden, dafs die Interferenz bei grofsem Gangunterschiede der interferirenden Strahlen nicht blos darum unvollkommen werde und endlich für die Wahrnehmung gänzlich verschwinde, weil es Schwierigkeiten hat, homogenes Licht zu erhalten, sondern auch, weil der Schwingungszustand des Aethers im nämlichen Strahle sich allmälig ändert, so dafs, wenn dieser Strahl in zwei Theile zerlegt wird, welche unter einem grofsen Gangunterschiede wieder zusammentreten, eine Interferenz nicht eintreten kann, weil die Schwingungen der Aethertheilchen nicht gleiche Richtung behalten. Indessen haben nun Fizeau und Foucault gezeigt, dafs, wenn man nur der Bedingung der Homogeneität des Lichtes möglichst zu genügen sich bestrebt, Interferenzen noch bei Gangunterschieden von mehreren Tausend Wellenlängen beobachtet werden.

Wenn man von einem Orte des Raumes, welcher durch zwei weifse Lichtbüschel von einem gewissen Gangunterschiede beleuchtet ist, durch einen Schirm mit Spalte einen Theil absondert, und das von diesem Theile ausgehende Licht durch eine Reihe von Prismen aus sehr reiner Masse gehen läfst, so erhält man ein reines Spectrum der hellen Spalte, in welchem bei Anwendung von Sonnenlicht die Frauenhofer'schen Linien, aufserdem aber noch mit jenen Linien parallel die dunkeln Räume erscheinen, welche aus der Interferenz der beiden Lichtbüschel hervorgehen. Jeder Strahl des Spectrums, für welchen der Gangunterschied beider Strahlen ein ungerades Vielfaches der halben Wellenlänge ist, wird ausgelöscht, wenn jene Strahlen gleiche Intensität haben. Es werden also um so mehr Streifen zu sehen sein, je gröfser der Gangunterschied ist; die Streifen werden dichter zusammen liegen im rothen, als im violetten Theile, da letzterer im Vergleich zur Abnahme der Wellenlängen

(1) Vergl. Jahresber. für 1847 und 1848, 166.

bei der Brechung mehr auseinandergezogen wird. Das Schauspiel, welches das Spectrum darbietet, wenn man den Gangunterschied der beiden Lichtbüschel continuirlich wachsen läfst, beschreiben Fizeau und Foucault, wie folgt: man sieht abwechselnd dunkle und helle Streifen am violetten Ende des Spectrums eintreten, allmälig die Räume der verschiedenen Farben durchlaufen, und am rothen Ende das Spectrum wieder verlassen, während vom blauen Ende immer neue Streifen nachrücken. Anfangs breit, so dafs ein Streifen das ganze Spectrum bedeckt, werden sie allmälig immer schmäler und drängen sich immer dichter zusammen; sie werden so zahlreich, dafs Fizeau und Foucault nahe tausend im Sonnenspectrum zählen und noch mehr beobachten konnten.

Interferenz bei grofsen Gangunterschieden.

Als erster Interferenzquelle bedienten sich die genannten Forscher der Fresnel'schen Spiegel. Wenn die mittlere helle Franse allein durch den Spalt ging, gab sie, mit dem Prisma analysirt, das reine Spectrum. Bewegte man dann den einen Spiegel parallel mit sich selbst, so dafs Fransen immer höherer Ordnung vor die Spalte traten, so vermehrten sich die schwarzen Streifen fortwährend. Wenn man zwischen den Frauenhofer'schen Linien E und F 66 Streifen zählt, so ist das Phänomen noch sehr deutlich; das ganze Spectrum hat dann etwa 500 Streifen.

Man kann aus der Menge der Streifen zwischen zwei Strahlen von bekannter Wellenlänge die Gröfse des Gangunterschiedes der interferirenden Lichtbündel berechnen. Die Wellenlängen zweier Farbenstrahlen, z. B. der Linien E und F, seien λ und λ' und der Gangunterschied in diesen Wellenlängen ausgedrückt $= n\lambda = n'\lambda'$, so ist, wenn m Streifen zwischen den beiden Farbenstrahlen liegen, $n' = n - m$, wenn man λ' gröfser als λ annimmt. Denn wenn z. B. der Gangunterschied $= 4\lambda'$ und $= 12\lambda$ ist, so entsprechen die zwischenliegenden Streifen den Wellenlängen, welche $\frac{9}{2}$, $\frac{11}{2}$, $\frac{13}{2}$, $\frac{15}{2}$, $\frac{17}{2}$, $\frac{19}{2}$, $\frac{21}{2}$, $\frac{23}{2}$ mal im Gangunterschiede enthalten sind. Man hat also $12-4 = 8$ Streifen.

Interferenz bei grofsen Gangunterschieden.

Aus den beiden obigen Gleichungen folgt aber $n = \frac{m\lambda'}{\lambda'-\lambda}$. Für die Linien E und F ist z. B. $\frac{\lambda'}{\lambda'-\lambda} = 12{,}32$, und da Fizeau und Foucault bei Anwendung der verschiedenen Interferenzfransen das Einemal 66, das Andremal 141 Streifen zwischen jenen Linien zählten, so entsprach dies n = 813 Wellenlängen und n = 1737 Wellenlängen der Linie F.

Anstatt durch Verrückung des Spiegels kann man den Gangunterschied auch dadurch vergröfsern, dafs man in den Weg des einen Strahles ein dünnes Plättchen einschiebt. Der Gangunterschied und folglich die Zahl der Streifen nimmt mit der Dicke desselben zu.

Eine zweite Methode, welche Fizeau und Foucault anwendeten, um Interferenzen bei grofsem Gangunterschied zu erhalten, bestand darin, dafs sie hinter einer cylindrischen Linse, auf welche Sonnenlicht fiel, im Abstand der halben Brennweite ein durchsichtiges dünnes Plättchen aufstellten, an dessen vorderer und hinterer Fläche ein Theil des nach der Brennlinie convergirenden Lichtes zurückgeworfen wird und nunmehr vor der Linse zwei nahe Brennlinien bildet, von denen aus das Licht mit einem gewissen Gangunterschiede divergirt. Bei Anwendung einer Glasplatte von $0^{mm},537$ Dicke waren die Streifen zwischen F und G zwar vollkommen scharf, aber zu zahlreich und fein, um gezählt werden zu können. Der Gangunterschied betrug hier 3406 Wellenlängen der Linie F oder 3859 Wellenlängen der Linie G. — Da übrigens bereits Wrede (1) auf ganz ähnlichem Wege die nämlichen Interferenzstreifen gelegentlich seiner geistreichen Arbeit über Lichtabsorption dargestellt hat, so hätten die französischen Physiker dieser Arbeit gedenken können.

Sie erhielten endlich Interferenzen von grofsem Gangunterschied durch prismatische Zerlegung der Farben,

(1) Pogg. Ann. XXXIII, 353.

Interferenz bei großen Gangunterschieden.

welche Gypsplatten von verschiedener Dicke im polarisirten Lichte geben, und fanden, wie natürlich, dafs die Zahl der Streifen mit der Ordnung der Farbe wächst. — Da übrigens ganz dieselben Versuche bereits im Jahre 1846 von J. Müller (1) angestellt wurden und aus dessen Beschreibung Jedermann bekannt sind, so ist es nicht nöthig, hier weiter darauf einzugehen.

Der Gangunterschied in Gyps ist $= e \frac{r - r^1}{r^1}$, wenn e die Dicke des Plättchens und r und r^1 die Brechungsverhältnisse des ordentlichen und aufserordentlichen Strahles sind. Dies entspricht bezüglich der Phase, worauf es hier ankommt, einem Gangunterschied in der Luft $= e\,(r - r^1)$, so dafs die oben schon angeführte Zahl $n = \frac{e\,(r - r^1)}{\lambda}$. Für die Linie F gab eine Kalkspathplatte von $54^{mm},6$ Dicke parallel mit der Axe geschnitten n = 1692; eine eben so geschnittene Bergkrystallplatte von $4^{mm},79$ Dicke n = 1082.

Fizeau und Foucault machen noch darauf aufmerksam, dafs man mit Hülfe der Formel $n = \frac{e\,(r - r^1)}{\lambda}$ und durch directe Beobachtung von n die Gröfse der Differenz $r - r^1$ für die verschiedenen Farbenstrahlen herleiten könne, was namentlich zur näheren Begründung des bei der Circularpolarisation im Bergkrystall herrschenden Dispersionsgesetzes wünschenswerth sei. — Wenn man die Dicke der angewendeten Platte continuirlich bis auf Null vermindern könnte, während man die Stelle eines dunkeln Streifs im Spectrum unausgesetzt fixirte, so würde man so viel Uebergänge vom Minimum der Helligkeit zum Maximum und umgekehrt beobachten, als n Einheiten enthält, indem jedesmal, wenn der Gangunterschied wieder ein ganzes λ weniger beträgt, aufs Neue ein dunkler Streif an der fixirten Stelle auftreten mufs.

(1) Pogg. Ann. LXIX, 98; LXXI, 91.

Interferenz bei grofsen Gangunterschieden.

Haidinger (1) hat beobachtet, dafs, wenn man die homogene Flamme einer mit Kochsalz versetzten Weingeistlampe sich in einem sehr dünnen Glimmerblättchen mit parallelen Flächen spiegeln läfst, das Spiegelbild mit einer Menge paralleler, schwarzer Linien durchzogen ist, welche senkrecht zur Einfallsebene stehen. Je dünner das Glimmerblättchen, desto breiter werden die Streifen. Offenbar beruhen diese Streifen auf der Interferenz des an der vorderen und an der hinteren Fläche reflectirten Lichtes, und wenn das Glimmerblättchen, oder das Gypsblättchen, dessen man sich auch bedienen kann, nicht sehr dünn ist, gehören die Interferenzstreifen einer hohen Ordnung an, einer um so höheren, je näher die Streifen dem Auge liegen, da hier die Gangunterschiede der interferirenden Lichtstrahlen immer zunehmen. Die Linien können demnach nur in homogenem Lichte gesehen werden. Wie Haidinger angiebt, hat Ettingshausen bemerkt, dafs die Incidenzpunkte auf dem Glimmerblatte, welche gleichen Gangunterschieden der Strahlen entsprechen, bei ungeänderter Stellung des Auges in einer Kreislinie liegen, deren Mittelpunkt der Fufspunkt der vom Auge auf das Glimmerblatt gefällten Senkrechten ist. Die Kreislinien projicirt aber das Auge auf die zur Gesichtslinie senkrechte Fläche nach einer Hyperbel, Parabel oder Ellipse, je nachdem der Einfallwinkel gröfser, gleich, oder kleiner als 45° ist. Die kleinen Stücke dieser Linie erschienen indessen im ersten Falle, in welchem Haidinger sie beobachtete, als gerade Linien. — Dafs man diese Linien übrigens nach Haidinger auch bei weifsem Sonnenlichte noch mit einem Glimmerblatte herausbringen soll, ist auffallend und verdiente eine bestätigende Wiederholung.

Haidinger erinnert an die schwarzen Ringe, die Talbot (2) in dem aufgeblasenen Glase bei der Kochsalz-

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 219; Wien. Acad. Ber. 1849, Febr., 123. — (2) Herschel, über d. Licht, übers. v. Schmidt, 348; Brewster, Handbuch der Optik, übers. v. Hartmann, 93.

flamme erhielt, und die allerdings von dem oben beschriebenen Phänomen insofern unterschieden sind, als ihr Ort durch die ungleiche Dicke des Mediums und die Incidenz gleichzeitig bedingt wird, während bei der Parallelplatte es nur auf letztere ankommt.

Interferenz bei großen Gangunterschieden.

Auch eines Versuchs von Wrede (1) gedenkt Haidinger, der darin besteht, dafs Licht an einer cylindrisch gebogenen Glimmerplatte reflectirt, durch ein Prisma zerlegt und in einem Fernrohr betrachtet wird. Man sieht dann das Spectrum mit schwarzen Linien, ähnlich den Frauenhofer'schen, durchzogen. Haidinger scheint diese Erscheinung irrthümlich mit der seinigen für identisch zu halten, mit der alleinigen Ausnahme, dafs durch die Cylindergestalt des Glimmerblättchens das Bild zu einer Lichtlinie werde, und dafs daher die Interferenzlinien ungemein genähert seien und, durch das Prisma getrennt, erst durch das Fernrohr deutlich werden. — Die Linien bei Wrede's Versuch, ihre Zahl und Anordnung ist von der Wellenlänge der verschiedenen Farbenstrahlen, welche alle einen gleichen absoluten Gangunterschied haben, abhängig, während bei Haidinger's Versuch die Linien durch Strahlen von gleicher Wellenlänge aber ungleichem Gangunterschiede hervorgebracht werden.

Zurückwerfung des Lichtes. Ueber Glanz.

Haidinger (2) hat Bemerkungen über den Glanz der Körper mitgetheilt. Sie sind in so fern recht verdienstlich zu nennen, als sie die Mineralogen auffordern, Kenntnifs zu nehmen von den physikalischen Gründen der verschiedenen Arten von Glanz, insbesondere des Glasglanzes, Diamantglanzes und Metallglanzes, Bezeichnungen, welche meist nur als äufserliche Kennzeichen und terminologischer Apparat angesehen wurden; Haidinger's Begründung können wir indefs nicht als der jetzigen Kenntnifs über die Gesetze der Reflexion und Polarisation des Lichts vollständig entsprechend erkennen.

(1) Pogg. Ann. XXXIII, 353. — (2) Wien. Acad. Ber. 4. Hft., 137—150.

Matt und Glanz.

H. Schröder (1) hat in einer Abhandlung, betitelt : »Matt und Glanz,« darauf aufmerksam gemacht, dafs matte Oberflächen, wenn man sie zwischen die Lichtquelle und das Auge hält, sich mit einem Schatten bedecken (hervorgebracht durch die kleinen Erhabenheiten), und dafs sie im Gegentheil hell erscheinen, wenn man das Auge zwischen die Lichtquelle und die Oberfläche bringt. Es mischt sich daher die eigenthümliche Farbe des Körpers, welche bei senkrechter Betrachtung am Intensivsten hervortreten soll, im ersteren Falle mit Grau, im letzteren mit Weifs.

Polarisation durch Zurückwerfung.

Der vorjährige Bericht (2) theilte bereits Jamin's Entdeckung mit, dafs die elliptische Polarisation durch Zurückwerfung des Lichtes, welche man zuerst nur bei den Metallen, dann noch an einigen starkbrechenden Mitteln, z. B. dem Diamant, gefunden hatte, der ganz allgemeine Fall ist, und dafs man seither nur darum bei den schwächer brechenden durchsichtigen Mitteln eine geradlinige Polarisation sowie einen Winkel der vollständigen Polarisation zu finden geglaubt hat, weil die kleinen Axen der elliptischen Bahnen, welche die Aethertheilchen beschreiben, — also bei der Zerlegung in die bekannten Composanten, die Amplituden der Schwingungen in der Einfallsebene — zu klein sind, um leicht wahrgenommen zu werden. In dem der französischen Akademie von Cauchy (3) erstatteten Berichte finden sich noch einige weitere Daten aus Jamin's Arbeit, sowie einige interessante Bemerkungen des Berichterstatters. — Jamin untersuchte die Reflexion an einer grofsen Reihe von Substanzen in folgender Weise. Der einfallende Strahl war durch einen Nikol so polarisirt, dafs die Schwingungsrichtung nur einen kleinen Winkel (6°) mit der Einfallsebene bildete, oder mit andern Worten, dafs das Azimut der Polarisationsebene nahe 90° betrug. Zwei Gröfsen müssen gemessen werden, um die Natur des

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 569. — (2) Jahresber. für 1847 und 1848, 171. — (3) Compt. rend. XXVIII, 120; Instit. 1849, 34.

reflectirten Strahles vollkommen zu characterisiren: Einmal die *Verzögerung*, welche die Composante in der Einfallsebene gegen die senkrecht zur Einfallsebene erleidet; diese bestimmte Jamin mit Hülfe eines Babinet'schen Compensators (derselbe besteht aus zwei dreiseitigen congruenten Quarzprismen, die mittelst einer Mikrometerschraube übereinander hergeschoben werden; die Kanten des ersten Prismas sind parallel, die des zweiten senkrecht zur optischen Axe des Bergkrystalls), welcher jedesmal den Phasenunterschied aufhob und so die geradlinige Polarisation herstellte. Zweitens *das Verhältnifs der Intensitäten* beider Composanten; dieses folgte aus dem Azimut der resultirenden geradelinigen Schwingung, welches mittelst eines zweiten Nikols aufgesucht wurde.

Polarisation durch Zurückwerfung.

Nur bei zwei Substanzen, dem Menilith und dem Alaun, fand Jamin einen Winkel der vollständigen Polarisation. Da bei dieser Grenze für wachsende Einfallwinkel der Phasenunterschied von π in $2\,\pi$ übergeht, und diefs doch auch nicht plötzlich geschehen kann, so ist hier offenbar nur die Periode des Uebergangs so kurz, dafs sie für die Wahrnehmung verschwindet. — Bei drei Substanzen fand Jamin merkwürdiger Weise negative Phasenunterschiede, bei dem Opal, dem Hyalith und Fluorin, deren Brechungscoëfficienten sämmtlich wenig von 1,43 abweichen.

Cauchy hat, indem er seinen Entwicklungen über die Reflexion anstatt der von Fresnel angenommenen Hypothesen die Grundsätze der Molecularmechanik, insbesondere den Grundsatz der Continuität der Bewegung des Aethers (vergl. S. 93), zu Grunde legte, gefunden, dafs der Phasenunterschied der beiden Composanten des reflectirten Strahles, wenn man ihn um τ vermindert, nahezu der Summe zweier positiven Winkel $\varphi + \varphi'$ gleich ist, deren Tangenten durch $\operatorname{tg} \varphi = \varepsilon \sin \tau \operatorname{tg} (\tau + \tau')$, $\operatorname{tg} \varphi' = \varepsilon \sin \tau \operatorname{tg} (\tau - \tau')$ gegeben sind, worin τ der Einfall-, τ' der Brechungswinkel und ε der von Jamin sogenannte Elliptieitätscoëfficient

Polarisation durch Zurückwerfung.

ist. Nimmt man $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, worin λ die Wellenlänge des einfallenden Strahles bedeutet, so ist

$$\varepsilon = \frac{k}{k''} - \frac{k}{k_{,,}}$$

worin k'' und $k_{,,}$ die von Cauchy sogenannten Auslöschungscoëfficienten des erlöschenden (dritten) Strahles (1) in dem reflectirenden Körper und der Luft sind. — Nur wenn beide Coëfficienten gleich sind, wird ε Null und die Polarisation geradlinig, wie beim Menilith und Alaun. Den Coëfficienten $k_{,,}$ hatte Cauchy früher unendlich grofs angenommen; allein, wenn er auch immer einen grofsen Werth haben wird, so mufs dieser doch endlich sein, weil sonst ε nie negativ werden könnte, wie doch Jamin, wie oben bemerkt, an einigen Beispielen gefunden hat.

Geht ein Strahl nicht aus Luft, sondern aus einem dichteren brechenden Mittel in ein zweites über, so wird die Polarisation des an der Grenzfläche reflectirten Lichtes jedesmal dann geradlinig, wenn die Auslöschungscoëfficienten in beiden Mitteln gleich sind. Cauchy weist mit dieser Bemerkung auf ein neues Feld experimenteller Forschung hin.

Natur des polarisirten Lichtes.

Eine verständige Auffassung der Polarisationserscheinungen setzt durchaus voraus, dafs man sich klar bewufst ist, in welcher Richtung die Schwingungen der Aethertheilchen im polarisirten Strahl erfolgen. Obgleich die Fundamentalerscheinungen der Polarisation, die Phänomene am zweiten Polarisationsspiegel, sowie die Eigenschaft des Turmalins, in selbst ganz dünnen Blättchen, welche senkrecht zur Axe geschnitten sind, undurchsichtig zu sein, zusammengehalten mit dem Verhalten der parallel der Axe geschnittenen Platten, jeden Unbefangenen überzeugen müssen, dafs die Schwingungen senkrecht zur Polarisa-

(1) Jahresbericht für 1847 und 1848, 165.

Natur des polarisirten Lichtes.

tionsebene erfolgen, also in dem durch Reflexion polarisirten Lichte *senkrecht zur Einfallebene*, so herrschte doch über diese einfache Sache seither in optischen Abhandlungen und Lehrbüchern Widerspruch und Verwirrung. Es ist darum erfreulich, dafs nun Cauchy das erste der beiden genannten Phänomene benutzte, um die Thatsache, dafs die Schwingungen senkrecht zur Polarisationsebene erfolgen, durch einen einfachen, Jedermann zugänglichen Beweis (1) zu begründen.

Er sagt : Wenn man auf die Grenzfläche zweier isophanen Mittel einen Strahl polarisirten Lichtes fallen läfst, dessen Schwingungen jener Fläche parallel, also transversal erfolgen, so können im reflectirten und gebrochenen Strahl nur wieder Transversalschwingungen enthalten sein. Da aber der reflectirte Strahl nur dann verschwinden könnte, wenn die Brechungscoëfficienten beider Mittel gleich wären, so folgt also, dafs durch Reflexion ein Strahl, dessen Schwingungen parallel der reflectirenden Fläche gehen, nicht zum Verschwinden gebracht werden kann. Da es aber gebräuchlich ist, von einem Strahl, der auf diese Weise nicht ausgelöscht werden kann, zu sagen, er *sei in der Einfallsebene polarisirt*, so folgt, dafs die Schwingungen senkrecht zur Polarisationsebene erfolgen.

Wir glauben übrigens, dafs nunmehr, wo die Mechanik der Polarisation durch Cauchy's und Jamin's Arbeiten eine feste Grundlage erhalten hat, es an der Zeit wäre, den schwerfälligen Gebrauch des Ausdruckes Polarisationsebene in der Beschreibung der Erscheinungen ganz aufzugeben und immer nur von der Schwingungsrichtung zu reden.

Der hier mitgetheilten Ansicht zuwider verspricht Babinet (2) den Beweis zu führen, dafs die Schwingungen *in* der Polarisationsebene stattfinden. Er will diefs aus

(1) Compt. rend. XXIX, 645. — (2) Compt. rend. XXIX, 514; Instit. 1849, 361; Pogg. Ann. LXXVIII, 580; Arch. ph. nat. XII, 318.

Natur des polarisirten Lichtes.

folgenden zwei Versuchen folgern: 1) Wenn man ein weifses Papier senkrecht durch Sonnenlicht erleuchtet, so findet man mit dem Polariscop polarisirte Strahlen, welche oberhalb und unterhalb der Papierfläche parallel mit derselben fortgehen, und deren Polarisationsebene mit der Papierfläche zusammenfällt. 2) Dieselbe Wahrnehmung macht man, wenn man statt des Papiers eine weifsglühende Metallfläche anwendet. — Es ist anzunehmen, dafs Babinet den hier versprochenen Beweis schuldig bleiben wird.

Newton'sche Farbenringe.

Newton glaubte gefunden zu haben, dafs die Dicken der Luftschichte zwischen zwei Glaslinsen, welche dem nämlichen Ringe bei verschiedenen Incidenzen entsprechen, sich proportional der Sekante eines Winkels u ändern, welcher durch die Gleichung $\sin u = \frac{106 n + 1}{107 n} \sin r$ gegeben ist, worin n der Brechungsindex des Glases und r der Einfallwinkel des gebrochenen Strahles innerhalb der dünnen Schichte ist. — Nach der Wellentheorie müfsten die Dicken für alle Incidenzen proportional sec r sein, womit auch der obige Werth bis zu $r = 60^{\circ}$ hinlänglich nahe übereinstimmt. Um die Abweichung bei gröfseren Werthen von r zu erklären, wollte Herschel (1) annehmen, das Snellius'sche Brechungsgesetz sei für grofse Incidenzen nicht in aller Strenge richtig, während Radicke (2) anstatt dieser allerdings ganz verwerflichen Voraussetzung die Erklärung darin sucht, dafs der Eintrittspunkt der Strahlen in die obere Fläche dem Austrittspunkt nicht hinlänglich nahe liege, um die vorwärts und rückwärts durchlaufenen Dicken gleich annehmen zu können.

Provostaye und Desains (3) haben nunmehr gefunden, dafs, der Behauptung Newton's zuwider, das

(1) Vom Lichte, 350. — (2) Handbuch d. Optik, II, 63. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 423; im Ausz. Compt. rend. XXVIII, 258; Instit. 1849, 57; Pogg. Ann. LXXVI, 459.

Newton'sche Farbenringe.

theoretische Gesetz vollkommen übereinstimmt mit den Beobachtungen bis zu der letzten Grenze, bei der sich die Ringe noch deutlich erkennen liefsen. Als Lichtquelle diente die Flamme einer Lampe mit doppeltem Luftzuge ohne Glasschornstein, welche mit kochsalzhaltigem Alkohol gespeist wurde. Am Schönsten und Ruhigsten erschienen die Ringe, wenn man die Strahlen durch ein Blatt geölten weifsen Papieres fallen liefs. Bei sehr grofsen Einfallwinkeln verschwinden die Ringe in der Menge des an der ersten Fläche des obern Glases reflectirten Lichtes, und man sieht sie nur dann, wenn man den Apparat zur Hälfte beschattet, an der Grenze von Licht und Schatten. — Zur Erzeugung der Ringe dienten eine ebene Glasplatte und eine planconvexe Linse, welche vollkommen horizontal aufgestellt mittelst der Mikrometerschraube einer Längentheilmaschine jedesmal in horizontalem Sinne soweit verschoben werden konnten, bis der Verticalfaden eines unter der jedesmaligen Incidenz gerichteten Theodolitfernrohrs die Ringe in den beiden Endpunkten des nämlichen Durchmessers tangirt hatte. — Die untere ebene Glasplatte wurde mittelst Niveaux und Schrauben horizontal gerichtet; der horizontalen Lage der oberen Fläche der planconvexen Linse konnte man sich mit grofser Genauigkeit versichern, indem bei der Drehung des ganzen Systems um eine verticale Axe der Durchmesser der Ringe nothwendig sich ändern mufste, wenn noch eine Neigung gegen den Horizont vorhanden war. Zwei Versuchsreihen unter 17° 37′ und 61° 37′ Incidenz mit einer Linse von 13^{m},29 Halbmesser angestellt und bis zum 43ten und resp. 24ten Ringe fortgesetzt (der mittlere dunkle Fleck wurde immer als erster Ring gerechnet) gaben eine fast vollkommne Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung; die Abweichungen gingen höchstens bis zu 0^{mm},12. Die nämlichen Reihen bis zum 67ten und resp. 32ten Ringe fortgesetzt, gaben zwar Abweichungen von mehr als 1^{mm}, allein Provostaye und Desains bemerken, dafs eine fast verschwindende Abweichung von der sphäri-

Newton'sche Farbenringe.

schen Gestalt jene Irregularität hinreichend erkläre, und dafs man nur die Kunst bewundern könne, der es gelinge die Kugelform bis zu dieser Genauigkeit herzustellen. — Wie stark der Einflufs der geringsten Formänderung sei, haben Provostaye und Desains durch zwei Versuchsreihen recht anschaulich gemacht. In der einen Reihe war die Linse nicht in vollkommner Berührung mit dem Planglase, in der zweiten Reihe war sie zu stark aufgedrückt. Die Durchmesser nahmen im letzten Falle merklich zu.

Drei Versuchsreihen, die beiden ersten mit einer Linse von 37 bis 38 Meter Halbmesser, die zweite mit einer andern Linse von fast gleicher Krümmung angestellt, bei den Incidenzen von 7°55′, 37°36′, 61°37′, 74°17′, 80°39′,5, 80°46′, 84°3′, 85°21′, die dritte Reihe selbst bei 86°14′, entschieden endlich die Hauptfrage dahin, dafs die Durchmesser mit grofser Genauigkeit bis zu den gröfsten Incidenzen hin nach der Formel wachsen

$$D^2 = 2\,(m-1)\,k \sec r,$$

worin m die Ordnungszahl des Ringes, r die Neigung, k eine Constante gleich dem Product des Durchmessers der Kugel, aus welcher die Linse geschnitten ist, mit der Wellenlänge des angewendeten Lichtes bedeutet. Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ist dadurch hergestellt.

Centraler Fleck der Newton'schen Ringe.

Die Newton'schen Ringe, welche zwischen zwei aufeinanderliegenden Linsen entstehen, verschwinden, wenn der Einfallwinkel so grofs ist, dafs an der Hinterfläche der oberen Linse totale Reflexion entsteht. Der centrale dunkle Fleck bleibt aber. — Stokes (1) hat durch gehörige Auslegung der Fresnel'schen Intensitätsformeln, welche imaginär werden, wenn die Grenze der totalen Reflexion überschritten wird, die Intensität des reflectirten Lichtes auch für diesen Fall, also für gröfsere Incidenzen, abgeleitet. Die Intensität des einfallenden und *in der Einfallsebene* po-

(1) Phil. Mag. [3] XXXIV, 137.

larisirten Lichtes zur Einheit genommen, ist die des reflectirten

Centraler Fleck der Newton'schen Ringe.

$$J = \frac{(1-q^2)^2}{(1-q^2)^2 + 4q^2 \sin^2 2\vartheta}, \text{ worin } q = \varepsilon^{-\frac{2\pi D}{\lambda}\sqrt{\mu^2 \sin^2 i - 1}}$$

μ ist der Brechungscoëfficient des ersten Mittels, i der Einfallwinkel an der Oberfläche des zweiten Mittels, der Luftschichte nämlich, D die Dicke der Schichte am betrachteten Punkte, λ die Wellenlänge, 2 ϑ die Beschleunigung der Phase bei der totalen Reflexion. Nur diese letztere Gröfse wechselt, wenn man die Intensität des senkrecht zur Einfallebene polarisirten Lichtes berechnet. Stokes hat mehrere Folgerungen aus seiner Formel gezogen, und sie alle durch das Experiment auf das Genaueste bestätigt gefunden.

Einfache Brechung. Bestimmung von Brechungscoëfficienten.

Der Herzog von Chaulnes (1) hat zuerst das Mikroscop angewendet zur Bestimmung der Brechungscoëfficienten dünner Platten, wobei die Verschiebungen des Mikroskopes, welche nöthig waren, um die obere und untere Fläche der Platte nacheinander deutlich zu sehen, mittelst einer Mikrometerschraube gemessen wurden. — Brewster hat die nämliche Methode auf Flüssigkeiten angewendet, und E. Becquerel und Cahours (2) haben gezeigt, wie man die Mikrometerschraube bei diesen Messungen entbehren kann, wenn man anstatt der Verschiebung die Vergröfserung eines Glasmikrometers mifst, wenn zwischen ihm und dem Objectiv zuerst Luft, sodann nacheinander die bezüglich ihrer Brechkraft zu vergleichenden Flüssigkeiten sich befinden.

Bertin (3) hat die Methode, welche ihm für Platten fester Körper sowohl als für Flüssigkeiten dient, abermals etwas abgeändert, indem er die Ocularröhre des Mikroskops verschiebbar macht, auf den Tisch ein Deckglas legt,

(1) Mem. de l'Acad. 1767. — (2) Pogg. Ann. LI, 427; Compt. rend. XI, 867. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXVI, 288; im Ausz. Compt. rend. XXVIII, 447; Instit. 1849, 105; Pogg. Ann. LXXVI, 611.

Bestimmung von Brechungscoëfficienten.

hierauf die zu untersuchende Platte und auf diese ein Glasmikrometer, die Theilung nach unten gekehrt. Nachdem man die Vergröſserung G des Mikrometers gemessen hat, legt man es unter die zu untersuchende Platte. Man muſs alsdann das Ocular hineinschieben, um wieder deutlich zu sehen, und miſst die nun etwas geringere Vergröſserung γ; endlich nimmt man die Platte weg, schiebt das Ocular noch etwas weiter ein und miſst die abermals etwas geringere Vergröſserung g. — Die Vergröſserungen maſs Bertin mit dem Zirkel, den er auf dem Tisch des Mikroscopes mit dem einen Auge auf zwei bestimmte Theilstriche des Mikrometers richtete, die er mit dem andern Auge im Mikroscope sah. Zwei Fäden im Brennraume des Oculars würden wohl eine bequemere Messung gestatten; es sind indessen die gewöhnlich am Mikroscop gebrauchten achromatischen Oculare hierzu nicht tauglich (vergleiche optische Instrumente).

Wenn ein Gegenstand im Abstand p vor dem Objectiv sich befindet, und sein Bild im Abstand p′ hinter demselben, so ist $\frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = \frac{1}{f}$, und da die Vergröſserung durch das Objectiv $\frac{p'}{p}$ ist, so kann man diese Gleichung $1 + \frac{1}{G} = p$ schreiben. In den obigen drei Messungen ist der Abstand des Mikrometers vom Objectiv nacheinander p, $p + \varepsilon$, und $p + e$, daher die drei Gleichungen :

$$1 + \frac{1}{G} = \frac{p}{f};\ 1 + \frac{1}{\gamma} = \frac{p + \varepsilon}{f};\ 1 + \frac{1}{g} = \frac{p + e}{f}$$

und da, wie aus einer sehr einfachen Construction folgt, $\frac{e}{\varepsilon} = n$ oder gleich dem Brechungscoëfficienten ist, so folgt durch Elimination von p und f aus obigen Gleichungen

$$n = \frac{\gamma\,(G - g)}{g\,(G - \gamma)}$$

Wenn die Platte sehr dick ist, fallen die Vergröſserungen γ und g so klein und so wenig von einander verschieden aus, daſs es vorzuziehen ist, sie mit einer andern Platte

von bekannter Dicke und bekanntem Brechungscoëfficienten zu vergleichen. Aus den vorhergehenden Gleichungen hat man, da $e - \varepsilon = e\left(1 - \frac{1}{n}\right)$ ist:

Bestimmung von Brechungscoëfficienten.

$$\frac{e\,n'\,(n-1)}{e'\,n\,(n'-1)} = \frac{\gamma'\,(\gamma-g)}{\gamma\,(\gamma'-g)}$$

worin e und e' die Dicken, n und n' die Brechungscoëfficienten der beiden Platten sind.

Um die Methode auf Flüssigkeiten anzuwenden, schreibt Bertin vor, sich kurzer cylindrischer Röhrenstücke zu bedienen, welche mit ebenen Deckplatten beiderseits geschlossen sind, auf deren innern Flächen sich Mikrometertheilungen befinden. Man mifst, während das Gefäfs leer ist, die Vergröfserung G des obern und die g des untern Mikrometers, füllt dann die Flüssigkeit ein, und mifst die Vergröfserung γ des untern Mikrometers nochmals. Man hat alsdann wieder $n = \frac{\gamma\,(G-g)}{g\,(G-\gamma)}$.

Schliefslich giebt Bertin noch eine Formel für das Brewster'sche Verfahren, den Brechungsindex von Flüssigkeiten mittelst einer zwischen dem Objectivglas und dem Tisch hergestellten planconcaven Flüssigkeitslinse zu messen; eine Formel, worin die Abstände des Mikrometers vom Objectiv durch die Vergröfserungen ersetzt sind, welche sich ohne die gewöhnlich am Mikroscope fehlende Mikrometerschraube messen lassen. Die Formel ist übrigens mit der von E. Becquerel und Cahours (vergl. S. 111) gegebenen so gut wie identisch.

Man wird übrigens der Vervielfältigung oder auch Verbesserung der Methoden zur angenäherten Bestimmung mittlerer Brechungscoëfficienten keine allzugrofse Wichtigkeit beilegen, da keine Frage der practischen Optik oder der Molekularphysik mittelst solcher angenäherten Werthe entschieden werden kann.

Dutirou (1) hat die Brechungscoëfficienten von 18

(1) Compt. rend. XXIX, 632; ausführl. mit Beschreib. des Apparates

Bestimmung von Brechungscoëfficienten.

Glassorten nach dem Rudberg'schen Verfahren gemessen. Die Nummern der folgenden Tafeln bezeichnen folgende Gläser : 1) Schweres gelbes Borsäure-Flintglas aus der Fabrik des Herrn Feil, 2) Frauenhofer'sches Flintglas, 3) Bontemps'sches Flintglas, ganz rein, aber stark hygrometrisch, 4) gewöhnliches Guinand'sches Flintglas, 5) Guinand'sches Flintglas mit Borsäure, 6) desgleichen eine andere Sorte, 7) altes Guinand'sches weifses Flintglas, 8) Guinand'sches Kronglas mit Borsäure, 9) desgleichen, 10) gewöhnliches Guinand'sches Kronglas, 11) Venetianisches Glas, sehr trocken, 12) Guinand'sches Kronglas mit Borsäure (neu und von vorzüglicher Güte), 13) Dollond'sches Kronglas, 14) Borsäure-Glas mit einer neuen Base von den Herrn Maës und Clémandot in Clichy, 15) Bontemps'sches Kronglas (schlecht zu optischem Gebrauch), 16) wie Nr. 14, 17) desgl., 18) Glas von St. Gobin.

Nr.	Dichte.	Die Dichte gemessen bei	Temper. bei d. Messung d. Brechung.	Brechender Winkel.	n_h	n_g	n_f	n_e	n_d	n_c	n_b
1.	3,417	10°,0	19°,0	35°15'2''	1,76369	1,74859	1,73197	1,72339	1,71439	1,70700	1,70492
2.	2,135	8 ,75	14 ,25	36 24 50	1,66788	1,65729	1,64536	1,63913	1,63238	1,62722	1,63142
3.	2,011	8 ,75	18 ,25	35 5 22	1,65580	1,64573	1,63458	1,62847	1,62222	1,61720	1,61541
4.	3,610	10 ,0	16 ,0	39 50 30	1,65421	1,64432	1,63314	1,62730	1,62090	1,61605	1,61440
5.	4,322		15 ,0	60 5 50	1,65391	1,64389	1,63276	1,62696	1,62055	1,61580	1,61402
6.	3,559	10 ,0	16 ,0	39 57 37	1,64964	1,64008	1,62917	1,62349	1,61715	1,61242	1,61071
7.	2,622	10 ,0	18 ,5	60 0 52	1,64906	1,63913	1,62800	1,62227	1,61598	1,61125	1,60950
8.	2,642	10 ,0	15 ,5	60 37 56	1,55690	1,55180	1,54584	1,54270	1,53910	1,53617	1,53519
9.	2,613	10 ,0	14 ,0	60 1 44	1,55389	1,54902	1,54324	1,54002	1,53635	1,53337	1,53264
10.	2,184	8 ,5	17 ,5	39 55 40	1,54855	1,54387	1,53825	1,53500	1,53173	1,52904	1,52805
11.	2,713	9 ,7	18 ,0	59 58 45	1,54805	1,54327	1,53754	1,53445	1,53089	1,52837	1,52727
12.	2,362	9 ,0	16 ,0	60 0 53	1,54778	1,54304	1,53743	1,53455	1,53110	1,52849	1,52746
13.	2,484	10 ,0	11 ,5	59 57 32	1,54442	1,53927	1,53409	1,53113	1,52773	1,52469	1 52400
14.	2,835	9 ,5	15 ,0	35 29 50	1,54660 (1)	1,53251	1,52706	1,52401	1,52072	—	—
15.	2,447	10 ,0	16 ,0	60 7 30	1,53224	1,52754	1,52216	1,51921	1,51596	1,51338	1,51244
16.	1,951	8 ,5	17 ,25	35 34 22	1,53137	1,52704	1,52192	1,51900	1,51582	1,51330	1,51220
17.	1,523	8 ,5	17 ,5	34 55 14	1,53107	1,52671	1,52142	1,51863	1,51565	1,51216	1,51133
18.	2,329	8 ,5	19 ,25	59 34 22	1,52073	1,46238	1,45657	1,45290	1,44979	1,44711	1,44600

(1) Soll wohl 1,53660 heifsen.

Forbes (1) hat das Brechungsverhältnifs des reinen Chloroform, dessen spec. Gewicht = 1,4966, gemessen. Das Prisma hatte einen brechenden Winkel von 39° 41', die Temperatur war wahrscheinlich 12°,2. Er fand :

und der Methode Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 176; die Resultate berichtigt Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 501. — (1) Phil. Mag. [3] XXXV, 94.

für äufserstes Roth	n = 1,4475	F im Blau	n = 1,457
B im Roth	= 1,4488	H im Violett (die am wenigst. brechb. Linie)	= 1,463
D im Orange	= 1,451		
b im Grün	= 1,456	Aeufserstes Violett	= 1,4675

Das Zerstreuungsvermögen $\frac{dn}{n-1} = 0{,}045$ ist nahezu dasjenige der ätherischen Oele.

Längsstreifen im Sonnenspectrum.

Wartmann (1) hat sich nunmehr in Beziehung der Längsstreifen im Sonnenspectrum zu der Ansicht von Knoblauch und Karsten, Kuhn und Crahay, welche auch von Cavalleri in Monza (2) bestätigt worden ist, bekannt, wonach jene Streifen aus Unebenheiten an den Rändern der Spalte und des Spiegels und aus Unreinheit der Atmosphäre entspringen. — Auch Zantedeschi (3) kommt nochmals auf diesen Gegenstand zurück (4). Er giebt zu, dafs einige Linien durch Unvollkommenheiten des Apparates entstehen. Andere sollen dagegen von den Dampfbläschen in der Atmosphäre herrühren und beweglich sein; noch andere endlich sollen der Interferenz und Beugung ihre Entstehung verdanken.

Farbennomenclatur.

Forbes (5) hat, wie es scheint veranlafst durch die Betrachtung der äufserst zahlreichen Farbennuancen, welche die zur Ausschmückung der Peterskirche in Rom eingerichtete Mosaikfabrik in ihrer Sammlung enthält, einen Vorschlag zur Anordnung und Benennung der Farben gemacht. Er geht zuvörderst in der Geschichte dieses Gegenstandes nach kurzer Erwähnung dessen, was Plinius darüber sagt, zu den Ansichten Newton's über, und theilt dessen bekannte Farbenregel mit (6). Er macht auf den Unterschied aufmerksam zwischen den Mischfarben, welche man durch Beleuchten eines weifsen Schirmes mit verschie-

(1) Arch. ph. nat. X, 303. — (2) Ebendas. 303, aus Diario ed Atti dell' Academia Fisico-medico-statistica di Milano, Nr. 13 et 17. — (3) Arch. phys. nat. XII, 43. — (4) Vergl. Jahresber. f. 1847 und 1848, 198. — (5) Phil. Mag. [3] XXXIV, 161. — (6) Newton, Optice, Lib. I, pars II, propos. VI, probl. 2; Wilde's Gesch. der Opt. II, 33.

Farbennomenclatur.

denen prismatischen Strahlen oder durch Mischen von Pigmenten erhält, indem in den ersteren Mischfarben die Summe der Helligkeit, in den letzteren dagegen, im günstigsten Falle, das Mittel aus der Helligkeit beider gemischten Pigmente wirkt, so dafs letztere also immer trüber, wie mit Grau gemischt, erscheinen müssen. — Will man z. B. auf einer Scheibe Roth, Gelb und Blau in Sectoren so auftragen, dafs die rotirende Scheibe Weifs zeigt, so giebt Newton's Farbenregel die Breite der Sectoren r : g : b = 0,386 : 0,196 : 0,418. Allein nach Lambert's Erfahrungen reflectirt rothes Pigment im günstigsten Falle nur $\frac{1}{3}$, gelbes nur $\frac{4}{10}$, blaues nur $\frac{1}{7}$ der auffallenden Strahlen, und man mufs daher, wenn man im reflectirten Lichte Weifs haben will, die Sectoren im Verhältnifs 3 r : 2,5 g : 7b = 1,157 : 0,490 : 2,927 = R : G : B auftragen. Von allen auffallenden rothen Strahlen werden demnach nur $\frac{1}{s} \cdot \frac{R}{R+G+B} = \frac{1}{s} \cdot \frac{R}{S} = \frac{r}{s}$ reflectirt, von den gelben $\frac{g}{s}$, von den blauen $\frac{b}{s}$. Man hat also weifses Licht, dessen Intensität s mal d. h. 4,574mal vermindert ist, während, wenn man weifses Licht auf eine weifse Scheibe fallen läfst, die Intensität des reflectirten nach Lambert nur etwa 2,5mal geringer ist. Daher erklärt sich das Grau, welches die mit Pigmenten bedeckte rotirende Scheibe anstatt Weifs zeigt.

Forbes geht nunmehr zur Beschreibung und Kritik von Mayer's Farbendreieck (1) und Lambert's Farbenpyramide (2) über (die Farbenkugel Runge's (3) scheint Forbes nicht gekannt zu haben), und führt die bekannten Ansichten von Wollaston, Young und Nollet, so wie endlich die von Brewster über die eigentlichen Grundfarben des Spectrums an. Er erwähnt dann eines in Deutschland wenig gekannten Werks von Hay über Nomen-

(1) De affinitate color. in Tob. Mayer opp. ined. I, cura Lichtenb. 1775. — (2) Beschreibung einer ausgemalten Farbenpyramide, Berlin 1772. — (3) Farbenkugel, Hamburg 1810.

klatur der Farben. Hay nimmt roth, gelb und blau als Grundfarben an, und leitet daraus orange, grün und violett als sekundäre Farben ab. Durch Zusammensetzung der sekundären entstehen die tertiären Farben oder Farbentöne der ersten Art, aus diesen die Farbentöne der zweiten Art u. s. f., also z. B. wie folgt:

Farben-nomenclatur.

Roth			
r_8	Orange		
Gelb	$r_4\ g_4$	Citronenfarbig	
g_8	Grün	$g_4\ b_2\ r_2$	Grüner Ton
Blau	$g_4\ b_4$	Olivenfarbig	$g_3\ b_3\ r_2$
b_8	Violett	$b_4\ r_2\ g_2$	Violetter Ton
Roth	$b_4\ r_4$	Rothgrau	$b_3\ r_3\ g_2$
r_8	Orange	$r_4\ g_2\ b_2$	Orange Ton
Gelb	$r_4\ g_4$	Citronenfarbig	$r_3\ g_3\ b_2$
g_8		$g_4\ b_2\ r_2$	

Diese Farben sind auf Mayer's Dreieck zu finden, wie z. B. der grüne Ton $g_3\ b_3\ r_2$, den man sich auch aus 2 Grün und 6 Grau, $g_1\ b_1 + g_2\ b_2\ r_2$, zusammengesetzt denken kann, auf der Verbindungslinie der Mitte des Dreiecks mit der Mitte der Seite gelb — blau, und zwar im Abstand von ¼ von der Mitte des Dreiecks aus gerechnet. — Es lassen sich überhaupt alle Verbindungen von drei Primärfarben als Uebergänge aus einer Primär- oder Sekundärfarbe nach Grau hin betrachten. — Forbes schlägt nun die folgende Farbentafel vor, in welcher übrigens die Farben, welche den mit + bezeichneten Stellen zukommen (ihre vollständige Benennung, z. B. Gräulich-Orangelich-Roth, ist leicht zu ergänzen), zur Angabe der Nuancen vollkommen ausreichen sollen. Durch Beimischungen von Weifs oder Schwarz können aus diesen Farben eine Reihe entsprechender Tafeln abgeleitet werden, welche Forbes nach Hay's Vorgang Farbentinten und Farbenschatten genannt wissen will.

Roth.	Gräulich-Roth	Grau-Roth	Roth-Grau	Röthlich-Grau	Grau.
Orangelich-Roth	+	+ (Russet) (1)			
Orange-Roth					
Roth-Orange	+	+	+		
Röthlich-Orange	+	+			
Orange	Gräulich-Orange	Grau-Orange	Orange-Grau	Orangelich-Grau	Grau.
Gelblich-Orange	+	+ (Braun)			
Gelb-Orange	+	+	+		
Orange-Gelb					
Orangelich-Gelb	+	+			
Gelb.	Gräulich-Gelb.	Grau-Gelb	Gelb-Grau	Gelblich-Grau	Grau.
u. s. w.		(Citronenfarbig)			
⋮					
Grün.	Gräulich-Grün	Grau-Grün	Grün-Grau	Grünlich-Grau	Grau.
⋮		(Drab) (2)			
Blau.	Gräulich-Blau	Grau-Blau	Blau-Grau	Bläulich-Grau	Grau.
⋮		(Olivenfarbig) (3)			
Violett.	Gräulich-Violett	Grau-Violett	Violett-Grau	Violettlich-Grau	Grau.
Röthlich-Violett	+	+			
Roth-Violett	+	+	+		
Violett-Roth					
Violettlich-Roth	+	+			
Roth	Gräulich-Roth.	Grau-Roth	Roth-Grau	Röthlich-Grau	Grau.

(1) Für Russet scheint im Deutschen kein einfacher Farbenname zu existiren. — (2) Auch für Drab ist kein entsprechender deutscher Name bekannt. — (3) Gewöhnlich bezeichnet man bei uns mit Olivenfarbig eine Mischung von Dunkelgrün mit Gelb.

Doppelbrechung. Constante der Polarisation und Doppelbrechung im Quarze.

Airy hatte zur Erklärung der optischen Phänomene, welche der Quarz darbietet, angenommen, dafs jeder in denselben eindringende Strahl in zwei elliptisch polarisirte Strahlen von entgegengesetzter Drehung und ungleicher Fortpflanzungsgeschwindigkeit zerlegt werde. Die Polarisation geht in die kreisförmige oder geradlinige über, je nachdem die Strahlen parallel oder senkrecht zur Axe fortgehen. — Jamin (1) hat es unternommen, die Abhängigkeit des Verhältnisses der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, sowie der Axen der Ellipsen in beiden Strahlen von der Incidenz zu messen. Er liefs Licht einfallen, welches im Hauptschnitt polarisirt war, und mafs das Verhältnifs der Amplituden sowie den Phasenunterschied der beiden austretenden Composanten, deren eine im Hauptschnitt, die andre senkrecht zum Hauptschnitt polarisirt war. Aus den gemessenen lassen sich die obengenannten gesuchten Gröfsen leicht berechnen. Das Verhältnifs der Ellipsenaxen nimmt mit wachsender Incidenz sehr rasch von 1 zu Null ab. Jamin fand:

(1) Instit. 1849, 91.

Einfallwinkel von der Axe aus gerechnet	2°	5° 17′	9° 15′	15° 28′	19° 42′	24° 30′
Verhältnifs der Ellipsenaxen	0,939	0,641	0,309	0,125	0,087	0,052

Constante der Polarisation und Doppelbrechung im Quarze.

Der Gangunterschied der beiden elliptischen Strahlen ist der Dicke der durchlaufenen Quarzschichte proportional. Er folgt für Einfallwinkel, welche gröfser sind, als 30°, dem Huyghens'schen Gesetze. — Die folgenden Zahlen geben den Gangunterschied, welchen eine Platte von 1mm Dicke liefert, in Theilen der Wellenlänge ausgedrückt :

Einfallwinkel	0°	5°25′	11°8′	15°33′	20°27′	25°17′	30°26′	35°8′
Ganguntersch.	0,120	0,135	0,273	0,490	0,819	1,231	1,774	2,287

Farbenerscheinungen an doppelbrechenden Körpern. Lichtringe im Kalkspath und Beryll.

Brewster hat schon mehrmals (1) auf die kleinen Höhlungen aufmerksam gemacht, welche in gewissen Kalkspathen, Beryllen und Topasen vorkommen, und welche mit zwei sich nicht vermischenden Flüssigkeiten gefüllt sind, durch deren Expansivkraft die die Höhlung umgebende Schichte, zur Zeit als der Krystall feurigflüssig war, verdichtet wurde, so dafs das Lichtbrechungsvermögen an diesen Stellen modificirt werden mufste. Neuerdings (2) beschreibt Brewster ein aus mehreren Lichtringen bestehendes optisches Phänomen, welches jenen Höhlungen seine Entstehung verdanken, und im dunkeln Zimmer mit Sonnenlicht dargestellt eine der prächtigsten optischen Erscheinungen sein soll. Brewster hat das Phänomen am Schönsten am Kalkspath gesehen, weniger prächtig am Beryll. Bei dem Sapphir, welcher drei Systeme von Höhlungen parallel den Seiten eines gleichseitigen Dreiecks enthält, geben die drei Systeme leuchtender Linien bei der Reflexion die so sehr bewunderte hexagonale Strahlung. Die Linien verwandeln sich in Ringe, wenn der Sapphir nach Ebenen geschnitten wird, die keiner der drei Systeme von Höhlungen parallel laufen. — Wir müssen, da wir das vom Kalkspath gegebene Phänomen noch nicht zu sehen

(1) Edinb. Transact. 1823, X, 1. 407; vergl. Jahresber. f. 1847 und 1848, 204. — (2) Phil. Mag. [3] XXXIII, 489; Instit. 1849, 79.

Gelegenheit hatten, in Beziehung der Einzelheiten auf die Abhandlung selbst verweisen.

Flächenschiller der doppelbrechenden Krystalle.

Babinet (1) fand für eine grofse Anzahl von farbigen doppelbrechenden Krystallen das Gesetz bestätigt, dafs der stärker gebrochene Strahl auch stärker absorbirt wird, als der weniger gebrochene. Haidinger (2) macht auf einen Zusammenhang zwischen dieser Absorption und dem orientirten Flächenschiller, welchen das an manchen Krystallen zurückgeworfene Licht zeigt, aufmerksam. Dieser Flächenschiller zeigte bei Untersuchung von chrysolepins. Kali, aloëtins. Kali, krokons. Kupferoxyd und platins. Ammoniak mittelst der dichroscopischen Loupe nicht blos jedesmal den nämlichen Polarisationszustand, wie der am meisten gebrochene, also auch am meisten absorbirte Strahl, sondern auch eine zu diesem complementäre Färbung.

Pleochroismus und Flächenschiller.

Ueber den Pleochroismus des oxalsauren Chromoxyd-Kalis giebt Haidinger (3) folgende Notiz. Die dichroscopische Loupe ergab für das in Richtung der Normale (Supplementarlinie) und der Queraxe (Perpendiculäre) schwingende Licht eine Farbe zwischen Seladongrün und Lauchgrün, in das Violette ziehend, für die zweite etwas mehr Gelblichgrün und heller. — Die Farbe des längs der Axe (Mittellinie) schwingenden Lichtes ist berlinerblau und hat den hellsten Ton. — Nach Bussy und Berlin ist das Pulver der Krystalle grün; da beim Pulvern jedesmal die Farbentöne heller werden, so verschwindet hier der an sich schon hellere blaue gänzlich und der grüne bleibt zurück. — Die Farbe der Auflösung geht nach den verschiedenen Sättigungsgraden von einem blofsen Seladongrün bis zum dunkelsten Colombinroth.

Den Pleochroismus des Hypersthens characterisirt Haidinger (4) so:

(1) Pogg. Ann. XLVI, 478. — (2) Pogg. Ann. LXXVI, 99. — (3) Pogg. Ann. LXXVI, 107. — (4) Pogg. Ann. LXXVI, 294; Wien. Acad. Ber. 4. Heft, 3.

1. Axe (Mittellinie).	Grau, z. Theil etwas grünlich		dunkelster	Ton.	Pleochroismus und Flächenschiller.
2. Queraxe (Perpendikuläre)	Hyazinthroth	mehr röthlich	mittlerer		
3. Normale (Supplementarl.)	ins Nelkenbraune	mehr gelblich	hellster		

Die rothe Schillerfarbe wurde mit der dichroscopischen Loupe untersucht. In der Längsstellung der Krystalle erschien O röthlich und glänzend, E glanzlos und grau; in der Querstellung dagegen war O glänzend, E roth.

Eine unter dem Namen *Alexandrit* beschriebene Varietät des Chrysoberylls, welche vom Ural stammt, beschreibt Haidinger (1) in optischer Beziehung, wie folgt.

Bei grauweifsem Wolkenlicht:

1. In Richtung der grofsen Diagonale der Basis	Oelgrün	hellster Ton
2. „ „ „ Hauptaxe	Spangrün	dunkelster Ton
3. „ „ „ kleinen Diagonale der Basis	Seladongrün	mittlerer Ton.

Bei vollkommen weifsem Licht:

1.	Orangegelb	hellster Ton
2.	Rein Smaragdgrün	dunkelster Ton
3.	Colombinroth	mittlerer Ton.

Die der kleinen Diagonale der Basis zugehörende Farbe ist selbst eine sogenannte dichromatische. Sie enthält zwei Farbenmaxima; an dünneren Krystallen ist sie grün mit einer Beimischung von Violett, an dickeren Krystallen bleibt das röthliche Violett oder Colombinroth allein übrig. — Die nämliche Farbe gehört den Lösungen des Chromchlorürs, Chromalauns, sowie des Gregory'schen oxalsauren Chromoxyd-Kalis an, und kommt auch an den Krystallen des letzteren Salzes vor. — Bei Kerzenlicht erscheint die Farbe 1 mehr röthlich, 3 blafsroth, 2 ist unverändert das schönste Grün.

Nach Soret (2) bilden die optischen Axen des Chrysoberylls einen Winkel von 27°51', die Mittellinie verbindet die Kanten des Prismas von 119°46'. — Der Mittellinie kommt der dunkelste, der Supplementarlinie der mittlere, der Normale der hellste Farbenton zu.

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 228. — (2) Recherches sur la position des axes de double réfraction dans les substances cristallines. Genève, 1821.

Der Krystall ist nach Biot und Brewster ein attractiver oder positiver, daher der Umstand, dafs die Mittellinie den dunkelsten Farbenton besitzt, mit Babinet's oben (1) mitgetheilter Bemerkung übereinstimmt.

Optische Eigenschaften d. Antigorits.

Den *Antigorit*, ein dünnschieferiges, in seiner Mischung dem Serpentin ähnliches Mineral, fand Haidinger (2) bei Untersuchung mit der dichroscopischen Loupe *dichromatisch*. Er erkannte ihn an der Art, wie er das Licht polarisirt, als ein regelmäfsig krystallisirtes, optisch zweiaxiges Mineral; den scheinbaren Winkel der optischen Axen schätzte er zu 35°, so dafs, wenn man den Brechungsexponenten zu 1,55 annimmt, der wahre Winkel der optischen Axen etwa 22° wird.

Auch über die optischen Eigenschaften der Magnesiumplatincyanüre theilte Haidinger (3) einige Bemerkungen mit.

Circularpolarisation durch Flüssigkeiten.

Die Erscheinungen der Circularpolarisation durch Flüssigkeiten sind von Biot (4) seit einer Reihe von Jahren zum Gegenstand eines sorgfältigen Studiums gemacht worden. Die Anwendung der Drehung der Polarisationsebene auf die Ausmittelung des Gehaltes von Zuckerlösungen an krystallisirbarem Zucker ist erst hinreichend bequem und in ihren Resultaten befriedigend geworden, seitdem das optische *Saccharimeter* durch die Erfindungsgabe und die Geschicklichkeit Soleil's seine jetzige Gestalt erhalten hat.

Clerget (5), welcher die Methoden der Saccharimetrie in ihrer Anwendung auf die einzelnen Zuckerarten speciell studirt hat, theilt uns eine genaue Beschreibung des genannten Apparates mit. Das Licht, bei welchem man beobachtet und welches Tages- oder Lampenlicht sein kann, tritt durch eine etwa 3mm weite, kreisförmige Oeff-

(1) Vgl. S.120. — (2) Pogg. Ann. LXXVII, 94; Wien. Acad. Ber. 3. Hft. — (3) Pogg. Ann. LXXVII, 89; Wien. Acad. Ber. 1849. Jan., 20. — (4) Ann. ch. phys. [3] X, 5. 175. 307. 385; XI, 82. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXVI, 175; im Ausz. Instit. 1849, 66; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 145.

nung ein und trifft zunächst auf den polarisirenden Apparat. Bei dem horizontal gerichteten Saccharimeter, welches Clerget beschreibt, ist diefs ein achromatisirtes Kalkspathprisma (p), dessen eines Bild aufserhalb des Gesichtsfeldes fällt. Statt dieses Prismas kann man, namentlich wenn man nur mit Tageslicht beobachten will, auch einen Satz dünner Glasplatten anwenden. — Das nunmehr polarisirte Licht geht zunächst durch eine kreisförmige, senkrecht zur Axe geschliffene Bergkrystallplatte, welche, durch die Mitte des Gesichtsfeldes getheilt, zur Hälfte aus rechts-, zur andern Hälfte aus linksdrehendem Bergkrystalle besteht. Ihre Dicke wählt Soleil entweder zu $3^{mm},75$ oder zu $7^{mm},5$, weil dann bei der ersteren Dicke im ordentlichen Bilde, bei der letzteren im aufserordentlichen Bilde des analysirenden Prismas das ganze Gesichtsfeld den bekannten empfindlichen, zwischen Roth und Violett liegenden Farbenton *(couleur sensible)* annimmt, von welchem aus bei geringer Drehung der Uebergang in eine andere Nuançe am Raschesten geschieht. — Weiter geht das Licht durch eine senkrecht zur Axe geschnittene Bergkrystallplatte (n), sodann durch zwei prismatische Bergkrystallplatten (r) von gleichem, dem der vorigen Platte entgegengesetztem Drehvermögen, und mit entgegengesetzt liegenden brechenden Winkeln. Die Kathetenflächen dieser rechtwinklichen Prismen stehen senkrecht zur optischen Axe des Bergkrystalls und zu dem Wege des Lichtes im Instrumente. Die beiden Prismen können sammt ihrer Fassung mittelst eines Triebwerks so übereinander hergeschoben worden, dafs sie, während die Kathetenflächen stets einander parallel bleiben, eine Platte von veränderlicher Dicke bilden. Das eine Prisma trägt einen Mafsstab, das andere einen Nonius, so dafs die Stärke der Verschiebung auf $\frac{1}{10}$ Millimeter genau gemessen werden kann.

Circularpolarisation durch Flüssigkeiten.

Der Strahl gelangt endlich zu dem analysirenden, doppelbrechenden Prisma (q), dessen eines Bild abgehalten ist, während das andere durch ein Galiläi'sches Fernrohr

Circularpolarisation durch Flüssigkeiten.

betrachtet wird. — Im normalen Zustande des Instrumentes hat das Doppelprisma (r) mit der Quarzplatte (n) gleiche Dicke, ihre Wirkung hebt sich also gerade auf, da beide entgegengesetztes Drehungsvermögen haben. Die beiden Hälften der Doppelplatte (m) zeigen in diesem Falle ganz gleiche Färbung und zwar gerade die empfindliche Farbe. Um nun eine Flüssigkeit auf ihre optische Wirkung zu prüfen, wird dieselbe im Soleil'schen Saccharimeter, in Röhren von 20 oder 22 Centimeter Länge, zwischen die Platten (n) und (r) eingeschaltet. Die durch diese Flüssigkeit ausgeübte Drehung verstärkt die Wirkung der einen Hälfte der Doppelplatte (m) und schwächt die der andern; beide Hälften erscheinen nunmehr ungleich gefärbt. — Um die Gleichheit der Färbung wieder herzustellen, genügt es, das Triebwerk des Doppelprismas (r) in Bewegung zu setzen, um durch Vermehrung oder Verminderung seiner Dicke die Wirkung der flüssigen Säule zu compensiren. Diefs kann jedoch, auch angenommen, dafs die Flüssigkeit vollkommen farblos sei, nur dann gelingen, wenn das Dispersionsgesetz der verschiedenfarbigen Polarisationsebenen bei der Flüssigkeit das nämliche ist, wie beim Quarze. Bei dem Zucker trifft diefs ein, und es ist daher das eben beschriebene Instrument als Saccharimeter brauchbar. — Um auch bei solchen Substanzen, welche nicht leicht vollständig farblos dargestellt werden können, der Doppelplatte die *couleur sensible* zu erhalten, hat Soleil zwischen dem polarisirenden Prisma (p) und der Lichtquelle noch ein Nikol'sches Prisma nebst einer senkrecht zur optischen Axe geschnittenen Bergkrystallplatte zugefügt, welche letztere, da das Prisma (p) hier als Analysator dient, einen mit der Stellung des Nikols wechselnden Farbenton annimmt, mit Hülfe dessen man die Färbung der Flüssigkeit entweder ganz oder doch sehr nahe compensirt.

Enthält die Flüssigkeit nur *eine* optisch wirksame Substanz, so ist einmal für allemal deren *specifisches Rotations-*

vermögen oder eigentlich das Verhältniſs desselben zu dem des Quarzes auszumitteln. Es genügt hierzu, zu wissen, wie groſs die Drehung der Polarisationsebene bei irgend einem bestimmten Procentgehalte ist, da die Ablenkung bekanntlich stets dem Procentgehalte proportional bleibt.

Circularpolarisation durch Flüssigkeiten.

Allein auch dann, wenn Rohrzucker mit mehreren andern optisch wirksamen Körpern zusammen in einer Lösung vorkommt, kann er noch auf optischem Wege quantitativ bestimmt werden; er besitzt die Eigenschaft, welche ihn vor allen andern optisch wirksamen Substanzen auszeichnet, durch eine leichte Operation in einen Körper (Traubenzucker) von entgegengesetztem Drehvermögen verwandelt werden zu können. Sind die Drehungen, welche ein Gehalt von 1 pC. an verschiedenen optisch wirksamen Substanzen in einer flüssigen Säule von 20 Centimeter Länge hervorbringt, α, β, γ.., wo man diesen Gröſsen das positive oder negative Zeichen giebt, je nachdem die Drehung nach Rechts oder nach Links erfolgt, ist ferner der Gehalt der Flüssigkeit an jenen Substanzen A, B, C . . . Procent, so hat man im Ganzen eine Drehung:

$$D = \alpha A + \beta B + \gamma C \ldots$$

und erhält die Substanz A durch Umwandlung ein entgegengesetztes Drehvermögen $- \alpha'$ für 1 pC., während die anderen Substanzen ungeändert bleiben, so hat man dann:

$$D' = - \alpha' A + \beta B + \gamma C \ldots .$$

und $D - D' = (\alpha + \alpha')\, A$, woraus man endlich $A = \frac{D - D'}{\alpha + \alpha'}$ findet. Das Drehungsvermögen des Traubenzuckers, also die Gröſse α', nimmt mit steigender Temperatur ab, wie Mitscherlich schon früher und auch neuerdings wieder Clerget gefunden; der nämliche Werth von $D - D'$ läſst also, bei niedriger Temperatur beobachtet, auf einen gröſseren Procentgehalt schlieſsen, als bei höherer Temperatur.

Circularpolarisation durch Flüssigkeiten.

Clerget giebt eine Tafel, in dem Gehalt von Procent zu Procent, in den Temperaturen zwischen 10° und 35° von Grad zu Grad steigend, wonach man aus der Summe S der D und D′ entsprechenden Ablesungen an dem Soleil'schen Saccharimeter und der Temperatur den jedesmaligen Procentgehalt entnehmen kann. Wir theilen hier nur einen kleinen Auszug mit, und müssen denen, welche weiteren Gebrauch von der Tafel machen wollen, es überlassen, die Zwischenglieder durch eine Interpolationsformel, etwa nach :

$$S = \frac{5\,1{,}452\,A}{1 + 0{,}0042\,t}$$

worin S die Summe der beiden Ablesungen, A der Gehalt in Gewichtsprocenten und t die Temperatur ist, zu berechnen.

Summe der Ablesungen vor und nach der Umwandlung des Zuckers, wenn die letztere Ablesung gemacht wurde bei						Gehalt	
10°	15°	20°	25°	30°	35°	in Procent.	in 1 Liter Flüssigkeit an Grm.
1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1	1,64
13,9	13,6	13,4	13,1	12,9	12,6	10	16,47
27,8	27,3	26,8	26,3	25,8	25,3	20	32,94
41,7	40,9	40,2	39,4	38,7	37,9	30	49,41
55,6	54,6	53,6	52,6	51,6	50,6	40	65,88
69,5	68,2	67,0	65,7	64,5	63,2	50	82,35
83,4	81,9	80,4	78,9	77,4	75,9	60	98,82
97,3	95,5	93,8	92,0	90,3	88,5	70	115,29
111,2	109,2	107,2	105,2	103,2	101,2	80	131,76
125,1	122,8	120,6	118,3	116,2	113,9	90	148,23
139,0	136,5	134,0	131,5	129,0	126,5	100	164,71
152,9	150,1	147,4	144,6	141,9	139,1	110	181,18
166,8	163,8	160,8	157,8	154,8	151,8	120	197,65
180,7	177,4	174,2	170,9	167,7	164,4	130	214,21

Clerget giebt ausführliche Anleitung zur Darstellung der Lösungen, zur Klärung und Entfärbung, zur Umwandlung und Behandlung der einzelnen Zuckerarten, der Melassen, des Traubensaftes und des diabetischen Urins. Dieser Theil seiner Arbeit kann indessen nicht Gegenstand dieser Mittheilungen sein.

Circularpolarisation durch Flüssigkeiten.

Poggiale (1) hat Anleitung zur optischen Prüfung der Milch auf ihren Gehalt an Milchzucker gegeben. Er fand, dafs 201,9 Grm. Milchzucker, in destillirtem Wasser bis zum Volum eines Liters gelöst, eine eben so grofse Ablenkung geben, als 164,71 Grm. Rohrzucker.

Dafs das im Blutserum enthaltene Albumin die Polarisationsebene zur Linken dreht, hatte Biot beobachtet, und Bouchardat das specifische Rotationsvermögen = 27°42′ gefunden. A. Becquerel (2) hat mittelst der optischen Probe den Albumingehalt des Blutes im normalen Zustand sowohl, als in einer grofsen Menge von Krankheiten gemessen. Die specifische Rotationskraft des Albumins findet er = 27°36′. Im gesunden Zustand enthält das Blutserum 7,5 bis 8,5 pC. Albumin, was bei einer Säule von 20 Centimeter Länge durch eine Ablenkung von 7° bis 8° angezeigt wird.

Mit Beziehung auf das im vorjährigen Berichte (3) Mitgetheilte haben wir anzuführen, dafs Pasteur (4) wie aus traubensaurem Natron-Ammoniak, so auch aus traubensaurem Natron-Kali zwei symmetrische Hemiëdrieen erhielt, deren Lösungen die Polarisationsebene in entgegengesetztem Sinne mit gleicher Kraft drehen, so dafs eine Mischung aus gleichen Theilen beider Lösungen sich optisch neutral verhält. Die aus der einen Hemiëdrie abgeschiedene Säure hat sich sowohl bei Pasteur's gründlicher Untersuchung, als bei der eben so sorgfältigen Bestätigung und Erweiterung der Probeversuche durch Biot (5) als Weinsäure herausgestellt; die andere Säure verhält sich derselben in

(1) Compt. rend. XXVIII, 505 und 584; Instit. 1849, 145 u. 154; Pharm. Centr. 1849, 453; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 161. — (2) Compt. rend. XXIX, 625; Instit. 1849, 377; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 162. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 205. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 56; Compt. rend. XXVIII, 477; Instit. 1849, 124; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 164 (vergl. auch bei Traubensäure im chem. Theil dieses Jahresber.). — (5) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 99; Compt. rend. XXIX, 433; Instit. 1849, 337; Ann. Chem. Pharm. LXXII, 166.

Circularpolarisation durch Flüssigkeiten.

allen Beziehungen analog, nur das circularpolarisirende, das krystallographische und pyroelectrische Verhalten ist gerade entgegengesetzt. Die Krystalle beider Säuren sind gleich stark doppelbrechend, und gehören bezüglich der Doppelbrechung zu der nämlichen Klasse von Krystallen.

Die Weinsäure verliert, in gewissen Mitteln gelöst, bei Erniedrigung der Temperatur allmälig ihre rechtsdrehende Kraft und nimmt die entgegengesetzte Drehkraft an. Es ist Pasteur noch nicht geglückt, die Säure in diesem Zustande festzuhalten und sie somit in die linksdrehende Traubensäure zu verwandeln. Dagegen hat Pasteur bei dieser Gelegenheit die merkwürdige Beobachtung gemacht, dafs der weinsaure Kalk, welcher in wässriger Lösung rechts dreht, in Salzsäure gelöst links drehend wird, während die linksdrehende Traubensäure unter den nämlichen Umständen rechtsdrehend wird.

Pasteur hatte dem Gedanken Raum gegeben, dafs das Vorkommen von entgegengesetzten und nicht congruenten hemiëdrischen Formen und entgegengesetztes optisches Drehvermögen stets mit einander verbunden sein möchten. Seine Untersuchungen am schwefels. Zinkoxyd und der schwefels. Magnesia haben diese Ansicht vorerst nicht bestätigt. — Biot macht übrigens darauf aufmerksam, dafs alle bis jetzt bekannten Körper mit molekularem Drehvermögen organischen Ursprungs seien, und keines der künstlich dargestellten chemischen Producte ein solches Vermögen besitze.

Biot hat, in der oben (S. 122) citirten Arbeit, die Ansicht begründet, dafs die Kraft, welche die Schwingungsrichtung des Aethers beim Durchgang eines Lichtstrahls durch eine Flüssigkeit ändert, den Molekülen innewohnt, und Bouchardat (1) zog mit Rücksicht hierauf den Schlufs, dafs, wenn ein optisch wirksamer Körper Verbin-

(1) Instit. 1849, 73; Compt. rend. XXVIII, 319; J. pr. Chem. XLVII, 455; Ann. Chem. Pharm. LXXII, 168.

dungen eingeht, bei welchen sein Molekül weder zersetzt noch umgesetzt wird, die Verbindungen gleichfalls noch die Polarisationsebene drehen müssen. Dieser Schlufs hat sich bestätigt für die aus dem Amygdalin dargestellte Mandelsäure, für die Camphersäure, in welcher das Molekül des Camphers an Sauerstoff gebunden, übrigens aber ungeändert enthalten ist. Das specifische Rotationsvermögen der Camphersäure fand Bouchardat = 38°,875 zur Rechten. Es wird durch Sättigen mit Alkali bedeutend vermindert, durch Zusatz einer starken Säure wieder hergestellt. — Biot (1) hält die Entdeckung dieser optischen Eigenschaft der Camphersäure für einen grofsen Gewinn im Interesse der optisch-chemischen Untersuchungen, da die Mandelsäure und Traubensäure zu kostbar, die Weinsäure wegen ihres abweichenden Dispersionsgesetzes weniger geeignet sei. Die Aether- und Methyläthercamphersäure, meint Biot, möchten ebenfalls brauchbar sein, und ihre Verbindungen mit organischen Basen, ihre Lösungen in Essigsäure und Alkohol, verglichen mit denjenigen des Camphers, einen interessanten Gegenstand der Forschung darbieten.

Circularpolarisation durch Flüssigkeiten.

Biot hatte, ebenfalls in der S. 122 citirten Arbeit, gezeigt, dafs die specifische Rotationskraft des Zuckers im starren wie im gelösten Zustande nahe gleich ist, wie es sein mufs, wenn die drehende Kraft in der That von den Molekülen ausgeht. Der Gerstenzucker war der einzige Körper, welcher sich zur Bestätigung dieser Folgerung darbot, da die Krystalle wegen der viel stärkeren Doppelbrechung, die andern amorphen Substanzen wegen ihrer Dishomogenität und inneren Zerklüftung, welche schwer zu vermeiden sind, zur Beobachtung der Circularpolarisation nicht geeignet waren. Da es indessen neuerdings Laurent gelang, sowohl reine Weinsäure als Mischungen von Wein-

(1) Compt. rend. XXVIII, 321; Instit. 1849, 73; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 169.

Circularpolarisation durch Flüssigkeiten.

säure mit $\frac{1}{10}$, $\frac{2}{10}$, $\frac{3}{10}$ .... Borsäure im festen amorphen Zustande in gröfseren Stücken vollkommen durchsichtig darzustellen, war dies für Biot (1) eine höchst willkommne Gelegenheit zur weiteren Bestätigung seiner theoretischen Folgerung. — Wenn e die Menge Wasser in der Gewichtseinheit einer Weinsäurelösung, (α) die specifische Rotationskraft derselben bedeutet, so fand Biot früher $(\alpha) = A + B \,.\, e$, worin B constant (wenn man das Decimeter als Einheit nimmt, $= 14^{\circ},315$) und A mit der Temperatur veränderlich bei 21° bis 22° etwa gleich Null, für höhere Temperaturen positiv, für niedere negativ ist, was resp. einer Drehung nach Rechts oder Links entspricht. — Hiernach müfste für reine Weinsäure, für welche $e = 0$, bei gewöhnlicher Temperatur die Drehung der Polarisationsebene sehr klein oder Null sein. — Geschmolzene Weinsäure, welche noch siedend in rechteckige, aus Spiegelglas construirte Gefäfse gegossen wurde, drehte bei dieser hohen Temperatur stark zur Rechten. Diese Wirkung verminderte sich beim Erkalten immer mehr, und eine feste Masse von 70^{mm} Höhe lenkte die Polarisationsebene des mittleren Strahls bei 15° um 2° zur Linken, bei $3^{\circ},5$ um 5° zur Linken ab. Die Formel ergab fast genau die nämlichen Werthe. Die Versuche mit den Mischungen aus Weinsäure und Borsäure zeigten Biot, dafs die optische Molekularkraft sich durch die Formel $(\alpha) = A + B.\, e$ ausdrücken läfst, worin e die Menge Borsäure in der Gewichtseinheit des Gemenges bezeichnet. — Weitere und ausführlichere Untersuchungen sind in einer neueren Arbeit Biot's (2) niedergelegt, über welche wir erst im nächsten Jahre Mittheilung machen können.

Optische Instrumente und Apparate.

Fortschritte in der Construction optischer Instrumente.

An den Fernröhren waren seither zwei Arten von Okularen im Gebrauch, das sogenannte *achromatische*, welches schon Huyghens anwendete, und das Rams-

(1) Compt. rend. XXIX, 681; Instit. 1849, 393; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 169. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 215 u. 351.

Fortschritte in der Construction optischer Instrumente.

den'sche; das erstere ist zugleich das gebräuchliche Mikroscopocular. — In einem eigens diesem Zwecke gewidmeten Schriftchen hat C. Kellner (1) die Mängel jener beiden Oculareinrichtungen hervorgehoben, und eine von ihm erfundene Linsencombination unter dem Namen des *orthoscopischen Oculars* angekündigt. — Wenn Kellner mit Recht darauf hinweist, dafs verbesserte Constructionen der optischen Instrumente nur aus einer innigen Verbrüderung der Theorie mit der Technik hervorgehen können, so kann aus diesem Satze nicht folgen, dafs solche theoretische Untersuchungen, wie sie z. B. in der *analytischen Optik* von Schleiermacher niedergelegt sind, geringer anzuschlagen wären. Die Tendenz dieses letztgenannten Werkes geht bekanntlich dahin, diejenigen Berechnungen optischer Instrumente, welche man seither nur für Punkte in der Axe vorgenommen, auf das ganze Gesichtsfeld auszudehnen, und auch die höheren Abweichungsglieder mit zu berücksichtigen. Leider ist der zweite Band des Werkes, welcher die speciellen Anwendungen auf die gebräuchlichen Instrumente und die Tafeln zur leichteren Berechnung derselben enthalten sollte, wegen plötzlichen Todes des gelehrten Verfassers unvollendet geblieben. Die nach den angedeuteten Gesichtspunkten von Petzval gemachte Berechnung einer Linsencombination für Daguerrotypapparate, welche von Voigtländer ausgeführt wurde, hat gezeigt, welche Resultate die Anwendung jener Forschungen haben würden.

Das *achromatische Ocular* besteht bekanntlich aus einer Collectivlinse, welche den Durchschnitt der Strahlen zum Bilde beschleunigt und zugleich das Sehfeld vergröfsert, während das zweite Glas, ebenfalls eine einfache Kronglaslinse, als Loupe dient und zugleich die Hauptstrahlen

(1) Das orthoscopische Ocular u. s. w., eine verbesserte Construction der Objectivgläser, nebst Anleitung zur richtigen Beurtheilung und Behandlung optischer Instrumente von C. Kellner, Optiker in Wetzlar; mit einem Anhange von M. Hensoldt, Anleitung zur Kenntnifs und Prüfung der Libellen; Braunschweig 1849.

Fortschritte in der Construction optischer Instrumente.

sämmtlicher Lichtbüschel achromatisirt. Kellner bemerkt, dafs bei diesem Ocular das Bild etwas convex gegen das Auge zu ausfalle, während es im Gegentheil etwas concav sein müsse, wenn das ganze Sehfeld gleichzeitig gleich deutlich gesehen werden solle. Man könne daher weder das Bild noch das Fadenkreuz in der Axe und am Rand bei Einer Stellung der Loupe in voller Schärfe sehen. Ferner sei die Perspective der Bilder dadurch beeinträchtigt, dafs das Ocular gegen den Rand hin stärker vergröfsere, als in der Mitte; die sphärische Abweichung für die Puncte in der Axe sei nicht gehoben, die Farbenabweichung nur für die vom Mittelpunkt des Objectivglases ausgehenden Hauptstrahlen; das Sehfeld sei mit einem starken blauen Rande eingefafst. Da diese Fehler in rascher Zunahme mit Vergröfserung des Sehfeldes hervortreten, so suche man ihnen meist durch eine unvortheilhafte Beschränkung desselben vorzubeugen.

Es waren übrigens nicht diese Mängel, welche Ramsden bewogen, für die astronomischen Mefsinstrumente ein anderes Ocular einzuführen, bei welchem das Bild und folglich auch das Fadenkreuz dicht vor das erste Glas fällt. Seine Motive waren vielmehr die Nothwendigkeit, dem Fadenkreuz eine feste Stellung im Fernrohre zu sichern, welche es auch bei dem Uebergehen zu andern Vergröfserungen nicht zu verlassen brauche, und der Wunsch, dafs dieses Fadenkreuz sich dem Auge in erhöhter Schärfe und Ausdehnung darstellen möge. — Während einerseits die Undeutlichkeit wegen Krümmung des Bildes, die Verzerrung der Perspective, sowie die sphärische Abweichung in der Axe bei diesem Ocular geringer sind als bei dem vorigen, kann andererseits der Achromatismus aufserhalb der Axe nur sehr unvollständig erreicht werden, so dafs dieses Ocular in dieser Beziehung dem vorigen bedeutend nachsteht.

Der Gedanke lag nahe, die Achromatisirung mittelst Flintglas auch auf die Oculare anzuwenden, allein die Optiker haben bis jetzt denselben nicht practisch gemacht,

und selbst Frauenhofer begnügte sich damit, die beiden gedachten Oculareinrichtungen in möglichster Vollkommenheit auszuführen. Prechtl (1) theilt in seiner Dioptrik die Bedenken der Optiker gegen die Kronflintglasoculare mit, und diese Bedenken sind auch am rechten Orte, so lange man sich das Ocular aus einer einzigen oder auch aus zwei unmittelbar aufeinanderliegenden achromatischen Doppellinsen bestehend denkt (aplanatische Oculare an Mikroscopen). — Kellner hat jedoch die Tugenden des aplanatischen Oculars mit einem grofsen Sehfelde zu vereinigen gewufst. Sein Ocular ist nach dem Orte des Bildes und Fadenkreuzes das Ramsden'sche, das Collectivglas ist eine einfache Kronglaslinse, die zweite Linse dagegen ist doppelt, Kron- und Flintglas sind mit canadischem Balsam aufeinandergekittet, und diese Linse wirkt ganz ähnlich auf den Achromatismus des Oculars, wie die achromatisirende Doppellinse des dialytischen Fernrohrs. — Als Vorzüge dieser neuen Oculareinrichtung führt Kellner an, dafs das ganze Sehfeld gleichzeitig vollkommen deutlich und in richtiger Perspective erscheine, dafs der Achromatismus nicht blos für die Hauptstrahlen, sondern für alle Strahlen der Lichtkegel möglichst vollständig, dafs der blaue Rand weggeschafft sei, dafs der Ort des Auges weiter von der letzten Glasfläche entfernt liege und daher bei starken Vergröfserungen eine bequemere Beobachtung gestatte; und endlich, dafs das Gesichtsfeld bei starken Vergröfserungen doppelt so grofs, als dafs der äquivalenten einfachen Linse, also dem des älteren achromatischen Oculars gleich sei, und dafs bei schwächeren Vergröfserungen diese Grenze noch bedeutend überschritten werden könne, während man andererseits mit diesem Doppeloculare, wenn man einige seiner Tugenden theilweise opfern wolle, zu den stärksten astronomischen Vergröfserungen fortgehen könne (2).

Fortschritte in der Construction optischer Instrumente.

(1) Prechtl, practische Dioptrik, 180. — (2) Während nach Prechtl (pract. Dioptrik 191 — 193) die älteren achrom. Oculare nur

Fortschritte in der Construction optischer Instrumente.

Obwohl Referent sich aus eigener Anschauung, wenn auch nur an terrestrischen Objecten, von der Realität der genannten Vorzüge der neuen Oculareinrichtung überzeugen konnte, so darf er sein Urtheil doch nicht in die Wagschale legen neben dem von Gaufs und H. Mohl, welche die Güte des Oculars, der Erste an einem 6 fufs. Merz'schen Refractor, der Letztere an einem Amici'schen Mikroscope, geprüft und bewährt gefunden haben. — Gaufs sagt in einem Schreiben an den Künstler: »Das Ocular vergröfsert, an das Merz'sche Fernrohr angebracht, 96 mal und steht daher in dieser Beziehung ganz einem der vorhandenen Merz'schen Oculare gleich. In der Deutlichkeit und Farblosigkeit des Bildes habe ich keine entschiedene Ungleichheit bemerken können. Aber Ihr Ocular hat ein Gesichtsfeld von 27′36″ Durchmesser, das Merz'sche nur 18′25″. Es ist mithin die Fläche des Gesichtsfeldes bei Ihrem Oculare mehr als doppelt so grofs, als unter gleicher Vergröfserung bei dem Merz'schen. Die Deutlichkeit des Sehens ist in Ihrem Oculare bis zum Rande des Gesichtsfeldes, wenn nicht ganz, doch gewifs fast ganz gleich gut.«

Kellner hat ferner eine neue Construction der Objectivgläser ausgeführt, indem er weder die Herschel'sche, noch die Littrow'sche Methode anwendet, sondern die Anordnung der Radien so trifft, dafs die beiden Krümmungen der innern Flächen für alle Glassorten stets gleich werden, worauf diese Flächen alsdann mit canadischem Balsam aufeinandergekittet werden, wodurch der Lichtverlust durch die Spiegelung an diesen Flächen vermieden wird. — Endlich hat Kellner neuerdings das Princip seines Oculars auf die Erdfernröhre übertragen, wonach das zweite und vierte der vier Oculargläser aus Kron- und Flintglas bestehen. Das Gesichtsfeld ist dadurch bedeutend

bis 4 Par. Lin. Brennweite herabgehen sollen, hat Kellner deren von 28‴,8 (für Kometensucher) bis zu 2‴,66 Brennweite der äquivalenten einfachen Linse construirt.

vergröſsert, was bei diesen Fernröhren eine besonders erwünschte Eigenschaft ist.

Lord Rosse's Spiegeltelescop.

Airy (1) hat der königl. astronom. Gesellschaft einen ausführlichen Bericht über die Methoden erstattet, wonach der Graf von Rosse und Lassell ihre Hohlspiegel, von resp. 6 und 2 Fuſs Oeffnung und von 50 und 20 Fuſs Brennweite, gegossen, gefaſst, geschliffen, polirt und mit dem Rohr verbunden haben, sowie über die Beschaffenheit der Maschinerie zur Bewegung der Telescope.

Weitere Berichte (2) über das Instrument und die damit gemachten Beobachtungen, namentlich die Auflösung von Nebelflecken, sind der *British Association* von Robinson und Lord Rosse selbst mitgetheilt worden. — Ersterer sagt, daſs eine Abweichung von der parabolischen Form um ein Hundertausendtel eines Zolles am äuſsern Umfang den Spiegel optisch unvollkommen gemacht haben würde, und eine Abweichung von der richtigen Brennweite an irgend einer Stelle im Betrage von 1 Milliontel Zoll leicht entdeckt werden konnte. Das Licht des Sirius war, mit diesem Instrumente gesehen, dem Auge so wenig erträglich, wie das des electrischen Lichtes zwischen Kohlenspitzen. — Rosse theilt im Einzelnen mit, welche Nebelflecken durch die Beobachtungen in den Jahren 1845, 1846, 1848 und 1849 aufgelöst worden sind.

Sonstige optische Apparate.

Schellbach (3) beschreibt seine Methode, Brennflächen durch Zeichnung darzustellen, als ein Mittel, das Studium der Katoptrik und Dioptrik zu erleichtern. — Emsmann (4) giebt Anleitung zur Construction der Anamorphosen des Kegelspiegels.

Wellenmaschine.

Plücker (5) hat eine Mittheilung gemacht über eine von Fessel verfertigte Wellenmaschine. Sie enthält eine weitere Ausführung der Wheatstone'schen Idee, die

(1) Phil. Mag. [3] XXXIV, 532. — (2) Instit. 1849, 366. — (3) Pogg. Ann. LXXVI, 606. — (4) Pogg. Ann. LXXVII, 571. — (5) Pogg. Ann. LXXVIII, 421.

Wellenmaschine.

verschiedenen Polarisationszustände durch gleichlange, oben mit Knöpfen versehene Stäbchen, welche an Wellenzüge verschiedener Form angestofsen werden, darzustellen. Die Fessel'sche Maschine zeigt die wirkliche Bewegung der Aethertheilchen, und zwar sowohl die in einer auf einen doppelbrechenden Krystall auffallenden Lichtwelle, als in den beiden Lichtwellen im Innern des Krystalls, insbesondere auch die circularpolarisirten Strahlen, welche sich längs der Axe des Bergkrystalls fortpflanzen.

Electrisches Licht für optische Zwecke.

Foucault (1) hat ein Mittel gefunden, das electrische Licht zwischen Kohlenspitzen constant und somit für optische Zwecke brauchbar zu machen. Die Kohlenhalter werden durch Federn einander genähert, können aber nicht zusammenrücken, ohne ein Räderwerk in Bewegung zu setzen, welches durch einen Anker an dieser Bewegung gehindert wird. Wird der Strom und mit ihm das Licht zu schwach, so löst sich jener Anker aus, da er nur durch einen Electromagneten in seiner Lage erhalten wird, die Kohlen rücken einander näher, der Strom und mit ihm der Electromagnet verstärken sich, der Anker greift wieder ein und hält die Kohlenstücke von noch gröfserer Annäherung zurück. — Die Commission der Pariser Academie (2) hat sich von der Selbstständigkeit der Erfindung Foucault's, dem ein englischer Künstler E. Staite in der Publication (3) zuvorgekommen war, überzeugt. — Eine Reclamation wegen der Priorität dieser Erfindung ist von Gaigneau (4) für einen gewissen W. Petrie aus London eingereicht worden. (Vergl. auch den Bericht über Electricität.)

Anwendung des polaris. Lichtes bei mikroscopischen Untersuchungen.

Ehrenberg (5) hat darauf aufmerksam gemacht, welchen grofsen Nutzen man bei botanischen Untersuchungen aus der Anwendung des polarisirten Lichtes ziehen könne. Er hat insbesondere die Structur der Stärkekörner in einer

(1) Compt. rend. XXVIII, 68. 698; Instit. 1849, 17. — (2) Compt. rend. XXVIII, 120; Instit. 1849, 44. — (3) Illustr. angl. 18 Nov. 1848. — (4) Compt. rend. XXVIII, 157; Instit. 1849, 34. — (5) Berl. Acad. Ber. 1849, 55; Instit. 1849, 255.

grofsen Zahl von Pflanzen studirt, und liefert aufserdem ein sehr grofses Verzeichnifs derartiger Beobachtungen an unorganischen und organischen Körpern.

Optik der Atmosphäre. Lichtreflexion in derselben.

Clausius(1) hat eine gelehrte Untersuchung angestellt über die Natur derjenigen Bestandtheile der Atmosphäre, durch welche die Zurückwerfung des Lichtes in derselben bewirkt wird. Wir geben hier nur die Ideen, welche den Verfasser geleitet haben, seine Hauptschlufsfolgerungen und Resultate, indem wir in Beziehung der Ausführung im Einzelnen, insbesondere der mathematischen Entwickelungen, den Leser auf die Arbeit selbst verweisen. Zunächst macht Clausius darauf aufmerksam, dafs die Reflexion nicht an den Grenzflächen verschieden dichter die Erde umgebender atmosphärischer Schichten erfolgen könne, indem diese Grenzflächen das Sonnenlicht nur nach bestimmten Richtungen reflectiren könnten, welche die Erdoberfläche niemals treffen würden, so dafs der Himmel durchaus dunkel erscheinen müfste. Wenn es uns auch scheinen will, als müfste das an solchen Flächen mehrmals reflectirte Licht in der That auf die Erdoberfläche gelangen können, so sieht man doch leicht ein, dafs ein Beobachter durch diese Reflexion nicht von allen Punkten des Horizontes Licht erhalten könnte, und zudem sind bei der stetigen Zunahme der Dichte der Atmosphäre von Oben nach Unten bestimmt gesonderte Schichten mit reflectirenden Grenzflächen im Allgemeinen nicht vorhanden. — Eine zweite Erwägung schenkt Clausius der Annahme, dafs die Reflexion an fremdartigen undurchsichtigen Körperchen erfolge, welche wie ein Staub in der ganzen Atmosphäre gleichmäfsig verbreitet schweben. Er verwirft diese Annahme als unwahrscheinlich, ja geradezu unerklärlich. Der letzten Theilchen der Luft, der Sauerstoff- und Stickstoffatome, welche wie die aller übrigen Körper als undurchsichtig gelten müssen, gedenkt Clausius wohl aus dem Grunde

(1) Pogg. Ann. LXXVI, 161.

Lichtreflexion in der Atmosphäre.

nicht, weil er, ihrer aufserordentlichen Feinheit wegen, von ihnen eine merkliche Reflexionswirkung nicht erwartet. — Wenn nun hiernach Nichts übrig bleibt als anzunehmen, die Reflexion geschehe an den Grenzflächen durchsichtiger Massen, so kann man sich hierunter entweder nur solide Wasserkörperchen, oder Wasserbläschen, oder kleine Luftmassen, etwa complexe Moleküle, welche durch leere Räume getrennt sind, oder endlich nebeneinander liegende Massen von Sauerstoff und Stickstoff denken. — In jedem Falle tritt mit der Zurückwerfung zugleich Brechung des Lichtes ein, und je nachdem die durch diese letztere bedingten Erscheinungen mit der Wirklichkeit übereinstimmen oder ihr widersprechen, wird eine Annahme zulässig erscheinen oder nicht. — Da nun die gradlinige Fortpflanzung des Lichtes nur mit einer Brechung an Körpern mit parallelen Grenzflächen bestehen kann, so entscheidet sich Clausius von Vornherein dafür, dafs die atmosphärische Reflexion an Dunstbläschen erfolge, deren auch bei heiterem Wetter noch eine genügende Menge in der Luft verbreitet sein müsse. Hier sind vier reflectirende Flächen vorhanden, die Brechung aber kann den Weg des Lichtes nicht merklich stören, da sie sowohl beim Ein- als beim Austritt des Strahles an zwei äufserst nahe parallelen Flächen erfolgt. — Um nun die Unzulässigkeit der Reflexion und Brechung an soliden Wasser- oder Luftmassen zu beweisen, zeigt Clausius zunächst, dafs, wenn man sich solche Massen von allen nur denkbaren Formen in der Atmosphäre verbreitet denke, die Gesammtwirkung im Wesentlichen die nämliche sei, als wenn alle diese Massen Kugelform hätten, ein Fall, der nun von Clausius der mathematischen Behandlung unterworfen wird, und zwar in zwei getrennten Aufgaben, indem er einmal die Brechkraft bedeutender, etwa der des Wassers gleich, das anderemal nahe gleich 1 annahm, entsprechend dem Uebergang aus der Leere in Luft oder aus Sauerstoffgas in Stickgas.

Lichtreflexion in der Atmosphäre.

Für den ersten Fall ergiebt sich mit Hülfe der Fresnel'schen Reflexionsformeln ein Lichtverlust durch Reflexion an der Vorder- und Hinterfläche einer Wasserkugel = 0,12, wenn die Intensität des einfallenden Lichts = 1 gesetzt wird. Da nun das Licht der Sonne im Zenith nach Bouguer eine Schwächung = 0,19, nach Lambert = 0,41, also im Mittel = 0,30 erleidet, so müfste jeder herabkommende Strahl auf 2 oder 3 Wasserkugeln, also, wenn die Sonne am Horizont steht, wo dann der Weg des Lichtes durch die Atmosphäre 35mal gröfser ist, auf 70 bis 100 Wasserkugeln treffen. Untersucht man nun die Brechung und Zerstreuung, welche das Licht durch diese Kugeln erfahren würde, so ergiebt sich (1), dafs man die Sonne im Zenith nicht als eine scharf begrenzte Scheibe, sondern statt deren einen grofsen hellen Raum erblicken müfste, welcher bis über 60° herabginge. — Dem zweiten Falle, in welchem das Brechungsverhältnifs der reflectirenden Massen sehr nahe = 1 angenommen wird (man hat für den Uebergang aus dem leeren Raume in Luft n = 1,000294, in Sauerstoff n = 1,000272, in Stickstoff n = 1,000300 und aus Sauerstoff in Stickstoff n = 1,000028), widmet Clausius eine ausführliche mathematische Betrachtung, welche den hauptsächlichen Theil seiner Abhandlung ausmacht, jedoch sich um so weniger im Auszuge wiedergeben läfst, als der Verfasser selbst schon eine gedrängte Darstellung gewählt hat. Die Ausdrücke für die Gröfse der Reflexion und Zerstreuung des Lichtes werden aufgestellt, und die letzteren, in ihrer Anwendung auf das Licht eines Fixsterns, führen nach der Bestimmung der Constanten mit Hülfe der oben angeführten Zahlen von Bouguer und Lambert zu dem Resultate, dafs man für die folgenden Werthe von n den Fixstern nicht als Punkt, sondern als Kreis von den darunter verzeichneten Halbmessern erblicken müfste :

(1) Pogg. Ann. LXXVI, 169 und 170.

Lichtreflexion in der Atmosphäre.	n	1,0003	1,00003	1,00001	1,000001	1,0000001	1,00000001
	r	5° 29′	2°	1° 13′	25′,7	8′,8	3′,01

Aus diesen Betrachtungen geht die Unmöglichkeit der Annahme hervor, dafs die Reflexion in der Atmosphäre an durchsichtigen Massen mit nicht parallelen Grenzflächen erfolge, und es bleibt somit nur die oben bereits hervorgehobene Hypothese der Reflexion an Dampfbläschen übrig.

Zur weiteren Bestätigung seiner Ansicht weist Clausius (1) nach, wie sich aus derselben die blaue Farbe des Himmels sowohl, als das Orange der untergehenden Sonne, sowie die Morgen- und Abendröthe ableiten lassen. Er wendet zu diesem Ende auf die Wasserhäutchen, welche die Bläschen bilden, die Theorie der dünnen Platten an. — Ist δ die Dicke der Wasserhülle, i der Einfallwinkel eines homogenen Lichtbündels von der Wellenlänge λ und Intensität a^2, und ist die Stärke der Reflexion durch den Factor r gemessen, so sind die Intensitäten (b^2 und c^2) des reflectirten und durchgelassenen Lichtes, wenn man die vielfachen Reflexionen mitberücksichtigt :

$$b^2 = a^2 . \frac{4r^2 . \sin^2\left(2\pi \frac{\delta \cos i'}{\lambda'}\right)}{(1-r^2)^2 + 4r^2 \sin^2\left(2\pi \frac{\delta \cos i'}{\lambda'}\right)}; \quad c^2 = a^2 . \frac{(1-r^2)^2}{(1-r^2)^2 + 4r^2 \sin^2\left(2\pi \frac{\delta \cos i'}{\lambda'}\right)}$$

wobei i′ den Brechungswinkel und λ' die Wellenlänge im Innern der Platte bedeutet. — Da diese Ausdrücke von λ' abhängig sind, so wirkt die Platte auf verschiedene Farben ungleich, weifses Licht wird durch sie gefärbt, sowohl das im reflectirten als das im durchgehenden Strahle.

Im reflectirten Lichte können die Intensitäten der einzelnen Farben zwischen den Grenzen 0 und $a^2 . \frac{4r^2}{(1+r^2)^2}$ verschieden sein. Ist die Dicke δ gerade $= \frac{1}{4} \lambda'$ für das äufserste Violett, und betrachtet man das senkrecht einfallende Licht, so ist Violett im Maximum der Reflexion,

(1) Pogg. Ann. LXXVI, 188.

die andern Strahlen werden um so weniger zurückgeworfen, je gröfser ihre Wellenlängen sind, und diefs Verhältnifs bleibt auch für schiefe Incidenzen bestehen, nur dafs dann auch das Violett nicht mehr im Maximum der Reflexion ist. In jedem Falle kommt eine blaue Färbung des reflectirten Lichtes heraus, und diefs ist auch für alle geringere Dicken als die oben angenommene der Fall, bis zu der Grenze, wo die Platte zu dünn ist, um überhaupt noch Licht zu reflectiren. Nimmt die Dicke der Platte dagegen zu, so geht das reflectirte Licht allmälig durch die bekannten Newton'schen Farben : Blau, Weifs, Gelblichweifs, Orange, Roth, Violettblau u. s. w. Während bei klarem Wetter also, wo die Dampfbläschen am dünnsten sind, die Luft blau erscheinen mufs, darf man auf der andern Seite nicht glauben, dafs, wenn feuchteres Wetter eintritt, die Luft und endlich die Wolken der Reihe nach die obigen Farben zeigen müfsten. Es werden sich alsdann zwar Bläschen mit dickeren Wänden, aber auch noch solche von allen möglichen geringeren Dicken vorfinden, immer mehr der obigen Farben werden sich mischen, und die Farbe des Horizontes somit immer mehr in Weifs übergehen.

Lichtreflexion in der Atmosphäre.

Im durchgelassenen Lichte sind zwar die Unterschiede zwischen dem Minimum und Maximum der verschiedenen Farbenstrahlen gerade so grofs als im reflectirten, allein zu dem durchgelassenen Lichte mischt sich ein gröfserer Antheil unveränderten weifsen Lichtes, so dafs die Sonne im Zenith fast ganz weifs erscheint und nur in der Nähe des Horizontes eine entschiednere Orangefarbe annimmt, welche in der Morgen- und Abendröthe von den Wolken einfach reflectirt wird. Der Verfasser hätte wohl noch zu Gunsten seiner Ansicht darauf aufmerksam machen können, dafs die Färbung der Sonne bei dichterem Nebel keineswegs in tieferes Orange oder Roth übergeht, sondern sich dem Weifsen nähert, wie es die obige Theorie verlangt. — Die hier besprochenen Arbeiten von Clausius sind von dem Verfasser in Grunert's Beiträgen zur meteorologischen

Optik, erster Theil, 4. Heft, im Zusammenhang mit den übrigen optischen Phänomenen der Atmosphäre, erörtert.

Optische Polaruhr.

Wheatstone (1) macht darauf aufmerksam, dafs, wie verwickelt auch das Gesetz der Intensität des durch Reflexion in der Atmosphäre polarisirten Lichtes sei, doch die Polarisationsebene nach einem sehr einfachen, wohl zuerst von Babinet aufgestellten Satze, gefunden werde, indem diese Ebene zusammenfalle mit derjenigen, welche durch den betrachteten Punkt des Himmels, durch die Sonne und das Auge des Beobachters gehe. — Die durch den Pol gehende Polarisationsebene giebt demnach zu jeder Tageszeit die wahre Sonnenzeit an. Wheatstone gründet hierauf die von ihm sogenannte Polaruhr. Am oberen Ende eines senkrechten Pfeilers ist, in einem Messingring, eine Glasplatte angebracht; sie wird senkrecht zur Erdaxe gerichtet und ist auf der untern Hälfte des Kreises in 12 gleiche Theile, jeder derselben etwa in 10 Unterabtheilungen getheilt, welche den Stunden u. s. w. entsprechen. In den Messingring pafst eine konische Röhre, deren Axe der Weltaxe parallel gerichtet wird, und welche an dem weiteren Ende einen Stern von dünnen Selenitplättchen auf einer Glasplatte, am engeren Ende ein Nikol'sches Prisma trägt. Die Hauptschnitte der Plättchen, welche die Strahlen des Sterns bilden, sind alle parallel, unter 45° gegen die Polarisationsebene des Nikols geneigt, gerichtet, so dafs die Plättchen bei der nämlichen Stellung der konischen Röhre zugleich farblos erscheinen; der centrale Theil des Sterns ist so gerichtet, dafs er dann gerade das Maximum der rothen Färbung zeigt. Endlich ist auf der Glasplatte, welche den Selenitstern trägt, noch eine schwarze Linie in Richtung eines Hauptschnitts der Krystallplatten als Zeiger angebracht, der die Lage der Polarisationsebene des vom Himmel reflectirten Lichtes und somit die Stunde anzeigt. — Begreif-

(1) Instit. 1849, 63; Arch. ph. nat. X, 219.

licher Weise kann die Uhr noch an Orten angebracht werden, wo eine Sonnenuhr nicht mehr anwendbar wäre; sie giebt die Stunde noch einige Zeit vor Sonnenaufgang und nach Sonnenuntergang an, und kann selbst noch bei nicht zu stark bewölktem Himmel dienen. — Wheatstone beschreibt noch andere derartige Instrumente von sehr artiger Construction.

Optische Polaruhr.

Auch Soleil (1) hat nach Wheatstone's Grundidee eine optische Polaruhr ausgeführt. An einem senkrechten Träger um eine horizontale Axe drehbar ist ein Polariscop angebracht, so dafs seine optische Axe nach einem verticalen getheilten Kreise jedesmal in die Polhöhe des Ortes eingestellt werden kann. Das Polariscop enthält die bekannte Doppelplatte aus Quarzen von entgegengesetzter Drehung, und aus der Gleichheit der Färbung wird die Richtung der Polarisationsebene erkannt. Senkrecht zur optischen Axe des Polariscopes ist ein in Stunden und Minuten eingetheilter Kreis angebracht. — Um bequemer beobachten zu können, befinden sich vor dem Polariscope ein Reflexionsprisma und ein Fernrohr.

Arago (2) bemerkt, er habe bereits im Jahre 1816 sich mit Humboldt über ein derartiges Instrument unterhalten, ohne indessen die Ehre der Erfindung nun Wheatstone streitig machen zu wollen. Uebrigens sei die wirkliche Anwendung des Instrumentes, abgesehen von der Unsicherheit der Beobachtung der Farben, noch manchen grofsen Schwierigkeiten unterworfen, die namentlich in der, aus der vielfachen Reflexion in der Atmosphäre entspringenden, Störung des normalen Polarisationszustandes liegen.

Farbe der Sonne und ihrer Flecken.

Busolt (3) liefs das Bild der Sonne durch das 6fufsige Heliometer der Königsberger Sternwarte zuerst auf weifses Papier, dann auf eine von einem Spiegel abgegossene

(1) Compt. rend. XXVIII, 511; Instit. 1849, 162. — (2) Compt. rend. XXVIII, 518. — (3) Pogg. Ann. LXXVI, 160.

Farbe der Sonne und ihrer Flecken.

Scheibe des feinsten Gypses fallen. Er glaubt erkannt zu haben, dafs die eigenthümliche Farbe der Sonnenflecken violett ist, und dafs letztere von einem prächtig gelben und weiterhin von einem blafsgelben Hofe umgeben sind; die Sonne selbst soll eine farblose Grundfläche zeigen, welche durchweg violett gesprenkelt ist.

Luftspiegelungen.

Hopkins (1) hat bei seinen Beobachtungen an der Küste von Lancashire gefunden, dafs in den meisten Fällen, in welchen Luftspiegelungen wahrgenommen werden, ziemlich nahe liegende Luftschichten einen sehr beträchtlichen Unterschied im Feuchtigkeitszustand zu erkennen geben.

Regenbogen durch Gaslicht.

Faye (2) hat während dichten Nebels einen weifsen Lichtbogen beobachtet, welcher durch ein Gaslicht auf die nämliche Art hervorgebracht wurde, wie der Regenbogen durch das Sonnenlicht. Der Durchmesser umfafste etwa 80°, während das Gaslicht in einer Entfernung von 4 bis 5 Metern hinter dem Beobachter stand.

Wir machen aufserdem noch auf folgende Beobachtungen aufmerksam: Beobachtung von Luftspiegelungen bei starkem Winde durch Thury, mitgetheilt von Wartmann (3); Beobachtungen schmaler Schatten und Lichtstreifen, welche von der untergehenden Sonne ausgehen, von Wartmann (4); eines Regenbogens nach Sonnenuntergang, von Chevallier (5); eines doppelten Hofes um die Sonne, von Plantamour (6); eines Hofes und von Nebenmonden, von Bravais (7); von Nordlichtern, von verschiedenen Beobachtern (8).

Physiologische Optik. Aufrechtsehen.

Aus einem Berichte (9) über einen Aufsatz von Zenneck »Zusätze zu meiner Erklärung des Aufrechtsehens«

(1) Instit. 1849, 351. — (2) Compt. rend. XXVIII, 244; Instit. 1849, 57. — (3) Arch. ph. nat. X, 291. — (4) Arch. ph. nat. X, 293. 294; Phil. Mag. [3] XXXIV, 469; Arch. ph. nat. XII, 40; Instit. 1849, 352. — (5) Instit. 1849, 312. — (6) Instit. 1849, 138. — (7) Compt. rend. XXVIII, 605; Instit. 1849, 153. — (8) Phil. Mag. [3] XXXIV, 226; Phil. Mag. [3] XXXV, 71; Instit. 1849, 302. 304; Arch. ph. nat. XII, 222. 228. 230. — (9) Jahrbücher d. ges. Medicin LXIV, 158.

geht hervor, dafs der Letztere alle seitherigen Erklärungsversuche für ungenügend hält. Das umgekehrte Netzhautbild sei ein physikalisches, kein physiologisches; die Iris aber vereinige durch ihre Beweglichkeit, ihre wahrscheinlich sensitive Natur, ihre Lage in Beziehung der Netzhaut die Bedingungen, unter welchen die Netzhautaffectionen ein aufrechtes Sehbild liefern könnten (!). Er fordert die Ophtalmologen auf, ihre Erfahrungen und Ansichten hierüber nicht zurückzuhalten. — Wenn Zenneck's Ansichten durch den Bericht, aus welchem wir sie entnehmen, nicht ganz verkehrt dargestellt sind, wird er auf bezügliche Erfahrungen der Ophthalmologen lange warten können.

Aufrechtsehen.

Kleinstes Netzhautbild. Anpassungsfähigkeit.

Marié-Davy (1) zog schwarze Linien auf weifsen Grund in Abständen, welche der Dicke der Linien gleich waren, und entfernte sie so weit vom Auge, bis sie einzeln nicht mehr unterschieden wurden und nur noch eine graue Fläche darboten. Der Gesichtswinkel, unter welchem sie verschwanden, blieb bei verschiedenen Systemen von ungleicher Feinheit nahe derselbe. Das Bild nahm dann auf der Netzhaut $0^{mm},00111$ ein; Marié-Davy schliefst daraus, dafs die Gröfse einer einfachen Netzhautpapille = $0^{mm},0022$ sei, so grofs als die Breite des Bildes einer Linie nebst Zwischenraum im Augenblicke des Verschwindens. Volkmann (2) fand dagegen das kleinste noch wahrnehmbare Netzhautbild = $0^{mm},0005$, und das Bild des kleinsten Abstandes, bei welchem zwei Spinnefäden noch getrennt erschienen, = $0^{mm},005$. Den Durchmesser der einfachen Papille giebt Treviranus zu $0^{mm},0038$ für den Hasen, Weber zu 0,003 für den Menschen. — Marié-Davy ist weiter der Ansicht, dafs, wenn das Netzhautbild kleiner wird als $0^{mm},0022$, es darum noch nicht aufhöre sichtbar zu sein, aber dafs es bleich werde und ihm nicht mehr ein im Verhältnifs der Entfernung abnehmender Gesichtswinkel zukomme; ferner : dafs jede Nervenfibrille dem Gehirn den Eindruck einer einfachen

(1) Instit. 1849, 59. — (2) Pogg. Ann. XLV, 193. 207.

Anpassungsfähigkeit.

Papille zuführe und das Bild somit eigentlich mosaikartig sei. Was Marié-Davy über die Anpassungsfähigkeit des Auges sagt, ist insoweit ganz gegründet, als er zeigt, dafs die Veränderung der Pupillenweite und eine Verrückung oder Formänderung der Krystalllinse nicht ausreichen, jenes Vermögen zu erklären. Wenn er aber behauptet, dafs die Anpassung durch die Muskeln des Auges vermittelt werde, indem sie die Augenaxe verlängeren und der Hornhaut eine stärkere Krümmung ertheilen, so wäre zu wünschen, dafs experimentelle Beweise für diese Behauptung beigebracht, oder doch wenigstens die ihr entgegenstehenden bekannten Einwände entkräftet worden wären. — Nach Marié-Davy übt die Krystalllinse bei dem Sehen überhaupt nur eine sehr beschränkte Wirkung aus, und Kurzsichtigkeit und Weitsichtigkeit hängen viel mehr von der Krümmung der Hornhaut als der der Krystalllinse ab.

Haldat (1) theilt mit, dafs er eine Nadel in kürzerem Abstande vom Auge als die deutliche Sehweite, trotz aller Bemühungen und der gewissenhaftesten Aufmerksamkeit, nicht deutlich sehen konnte, woraus er denn einen Gegengrund gegen die willkürliche Anpassungsfähigkeit des Auges entnehmen zu müssen glaubt. Auch das bestätigte Haldat, dafs bei Anwendung eines Diaphragmas mit sehr enger Oeffnung zwei verschieden entfernte Objecte gleichzeitig deutlich erscheinen.

Einfachsehen mit zwei Augen.

J. Locke (2) theilt die Resultate von Versuchen mit, welche er in den Jahren 1816, 1843, 1845 und 1846 über das Einfachsehen mit zwei Augen angestellt, und welche, wie er auch selbst bemerkt, nur eine Bestätigung der stereoscopischen Versuche von Wheatstone sowie einiger Versuche von Brewster (3) enthalten. Locke spricht sich für die Theorie der correspondirenden Netzhautpunkte aus, ohne jedoch die innere Ursache zu erörtern.

(1) Arch. ph. nat. X, 300. — (2) Sill. Am. J. [2] VII, 68; Phil. Mag. [3] XXXIV, 195; Froriep's Notizen IX, 227. — (3) Vergl. Jahresber. für 1847 u. 1848, 216.

Stereoscop.

Brewster (1) hat dem Wheatstone'schen Stereoscop eine neue Form gegeben, so dafs man es wie ein Doppel-Theaterperspectiv vor das Auge halten kann. Man sieht durch zwei gehörig angepafste Linsen. — Ein anderer Apparat desselben Physikers, welcher zwei Linsen enthält, dient dazu, im Daguerrotypapparate zwei Ansichten desselben Körpers zu entwerfen, wie sie gerade nöthig sind, um im Stereoscop den Eindruck des Körperlichen zu vermitteln. Um zu diesem Apparate zwei Linsen von genau gleicher Brennweite zu erhalten, schlägt Brewster vor, eine Linse zu halbiren. Er glaubt, dafs diese Methode von Nutzen sei, wenn es sich darum handelt, zwei Telescope oder Mikroscope von genau gleicher Focallänge zu erhalten. Bekanntlich sind im Heliometer zwei Linsenhälften im Gebrauche.

Sehen mit zwei Augen.

Foucault und J. Regnault (2) haben das Wheatstone'sche Stereoscop benutzt, um zu untersuchen, ob complementäre Netzhautbilder auf entsprechenden Stellen beider Augen den Eindruck von Weifs geben. — Zwei complementäre Strahlen, welche durch chromatische Polarisation erhalten worden waren, wurden in horizontaler Richtung auf die Spiegel des Stereoscopes geworfen und von diesen auf die seitlich angebrachten Schirme reflectirt, so dafs zwei in gleicher Höhe befindliche Papierscheibchen dadurch gefärbt wurden. — Anfangs sah der Beobachter abwechselnd bald die eine, bald die andere Complementärfarbe; nach einiger Zeit aber vereinigten sich beide Eindrücke zu Weifs um so leichter, je geringer die Intensität beider Strahlen war; und nachdem die Augen einmal hieran gewöhnt waren, konnte man eine Reihe von Complementärfarben nacheinander folgen lassen, ohne dafs der Beobachter während der ganzen Dauer des Versuches etwas Anderes sah, als Weifs. Am Meisten aber unter allen

(1) Instit. 1849, 344. — (2) Compt. rend. XXVIII, 78; Instit. 1849, 3; Phil. Mag. [3] XXXIV, 269.

Sehen mit zwei Augen.

Farben waren Blau und Gelb geeignet, gleich Anfangs sich zu Weiſs zu vereinigen. Wenn beide complementäre Strahlen von ungleicher Intensität waren, gaben sie zwar noch Weiſs, dieses jedoch verbunden mit einer schwachen Färbung des vorherrschenden Strahles. — Es verdient hier erwähnt zu werden, daſs ein ganz ähnlicher Versuch bereits im Jahre 1841 von Dove (1) angestellt und publicirt worden ist. Dove stellte vor dem Stereoscop ein Glimmerblatt von gleichmäſsiger Dicke auf, lieſs durch die Seitenwände, in welche kreisförmige Oeffnungen geschnitten waren, Licht auf die unbelegten Spiegel des Stereoscopes fallen, und betrachtete das Bild der Oeffnung mit zwei Nikols, deren Polarisationsebenen senkrecht gegeneinander standen. Er sah die Oeffnung farblos. Die französischen Physiker hätten diesen Versuch nicht unerwähnt lassen sollen. — Wenn Dove a. a. O. bemerkt, daſs ihm der Versuch an einem gewöhnlichen Polarisationsspiegel nicht gelungen, so kann der Berichterstatter zufügen, daſs er im Nörrenberg'schen Polarisationsapparat die Vereinigung der complementären Farben von Gypsblättchen zu Weiſs öfter beobachtet hat. Der Versuch gelingt leicht, wenn man das ganze Feld bis auf eine kreisförmige Oeffnung zudeckt und sich einige Uebung erwirbt, die Augenaxen einige Zeit unverrückt auf Einen Punkt zu richten. Der Berichterstatter fand, daſs nicht gewisse Farben, wie Blau und Gelb, sich vorzugsweise leicht vereinigen, sondern daſs die Vereinigung um so leichter erfolgt, von je höherer Ordnung die componirenden Farben sind.

Beobachtung periodischer Bewegungen.

Plateau hatte in früheren Jahren schon ein Mittel vorgeschlagen, die aus einer raschen periodischen Bewegung hervorgehende Gesichtstäuschung aufzuheben. Es besteht darin, daſs man zwischen dem Auge und dem sich bewegenden Gegenstande eine undurchsichtige, mit kleinen gleich abstehenden Löchern versehene Scheibe aufstellt, und die-

(1) Berl. Acad. Ber. 1841, 251; Pogg. Ann. LXXI, 111.

selbe in ihrer Ebene um ihren Mittelpunkt mit angemessener Geschwindigkeit rotiren läfst. — Plateau (1) bemerkt nun, dafs diese Methode zur Beobachtung des continuirlichen und dann sich auflösenden Flüssigkeitsstrahles tauglicher sei, als das von Savart angewendete Verfahren, und er reclamirt, einer Abhandlung von Doppler und einer Bemerkung von Poggendorff gegenüber (2), die Priorität.

Dauer des Eindrucks auf die Netzhaut.

Plateau (3) beschreibt einen optischen Versuch, dessen Eindruck er als sehr überraschend schildert. Von zwei vollkommen gleichen Scheiben aus starkem weifsem Papier wird die eine in 8 gleiche Sectoren getheilt, wovon je zwei gegenüberstehende roth, weifs, blau und schwarz angelegt werden; in der zweiten Scheibe, welche ganz schwarz angelegt ist, werden zwei gegenüberliegende Sectoren ausgeschnitten, etwas kürzer und schmäler als die der ersten Scheibe. Beide Scheiben werden dann an möglichst gleichen Rollen befestigt, vertical hintereinander aufgestellt, so dafs die Drehaxen in eine Gerade fallen, und die Rollen mittelst Schnüren, welche über zwei möglichst gleiche gröfsere Räder gehen, in Drehung versetzt. Die hintere gefärbte Scheibe, welche durch einen Firnifs durchscheinend gemacht ist, wird von der hintern Seite durch eine Lampe gut erleuchtet. Mag man nun die Vorkehrungen, um eine ganz gleiche Drehungsgeschwindigkeit beider Scheiben zu erreichen, so vollkommen treffen, als man will, immer wird eine kleine Ungleichheit bleiben. Wenn daher die Durchschnitte der vorderen Scheibe zuerst den schwarzen Sectoren der hinteren gegenüberstanden, wird das ganze Feld schwarz erscheinen, allmälig aber durch sehr sanfte Uebergänge in Roth, dann in Weifs und endlich in Blau übergehen, indem immer andere Sectoren in das Feld der Durchschnitte einrücken.

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 284. — (2) Vergl. Pogg. Ann. LXXII, 530. — (3) Instit. 1849, 205; Pogg. Ann. LXXVIII, 563.

Dauer des Eindrucks auf die Netzhaut. Anorthoscop.

Eine ähnliche Einrichtung, wie der ebenbeschriebene Apparat, hat das Anorthoscop Plateau's, dessen allgemeine Theorie dieser Forscher neuerdings entwickelt hat (1). Das Anorthoscop, welches dazu dient, eine eigenthümliche Art von Anamorphosen zu erzeugen, besteht aus einer durchsichtigen Scheibe, auf welcher die entstellte Figur aufgetragen ist, und aus einer undurchsichtigen, schwarzen Scheibe, welche mit einer geringen Anzahl enger Spalten in Richtung der Radien versehen ist. Beide Scheiben drehen sich vor einander in gleichem oder entgegengesetztem Sinne, so dafs ihre horizontalen Drehaxen in die Verlängerung der nämlichen Geraden fallen. Die durchsichtige Scheibe ist von Hinten gut erleuchtet. — Es ist klar, dafs das Bild, welches man erhält, aus den Eindrücken zusammengesetzt ist, welche die hinter der Spalte liegenden Punkte in den verschiedenen Lagen der Spalte geben, und man sieht leicht ein, dafs die entstellte Figur aus der regelmäfsigen jedesmal durch eine Ausdehnung oder Zusammenziehung im Sinne der Winkelgeschwindigkeit hergeleitet werden mufs. — Die Art der Zeichnung wird verschieden sein, je nachdem die Drehungen der beiden Scheiben in entgegengesetztem oder in gleichem Sinne stattfinden und je nach dem Verhältnifs der Geschwindigkeiten.

I. Erfolgt die Drehung *in entgegengesetztem Sinne*, so mufs die Figur auf der durchsichtigen Scheibe immer ausgedehnt gezeichnet werden. Ist V_d die Geschwindigkeit dieser Scheibe, V_n die der vordern schwarzen Scheibe und M das Winkelverhältnifs der natürlichen und der entstellten Figur, so ist $M = \frac{V_d}{V_n} + 1$. Bei dem von Plateau herausgegebenen Anorthoscope war die Geschwindigkeit der hintern Scheibe 4mal gröfser, als die der vorderen, die Figur war durch 5malige Vergröfserung der

(1) Instit. 1849, 277; Bull. de l'Acad. de Brux. XVI; Pogg. Ann. LXXIX, 269.

Dauer des Eindrucks auf die Netzhaut. Anorthoscop.

Winkelabstände aus der natürlichen hergeleitet. Die Art der Zeichnung bedarf keiner besondern Erläuterung. Immer mufs das Verhältnifs $\frac{V_d}{V_n}$ durch eine ganze Zahl ausgedrückt sein, wenn die Eindrücke bei jeder folgenden Umdrehung auf die nämliche Stelle fallen sollen, wie bei der vorhergehenden, wenn also die Figuren feststehen sollen. Die Figur erscheint aber dann nicht einfach, sondern so oft, als in M Einheiten enthalten sind, und es mufs daher die Zeichnung, wenn die M Figuren getrennt von einander erscheinen sollen, höchstens $\frac{1}{M}$ des ganzen Umkreises einnehmen. — Man kann in der vorderen schwarzen Scheibe $\frac{V_d}{V_n}$ gleichabstehende Spalten anbringen. Die Eindrücke, welche jede Spalte für sich giebt, decken sich dann und das Bild erscheint heller.

II. Gehen die Drehungen beider Scheiben *in gleichem Sinne*, so ist das Verhältnifs der Winkelausdehnung der entstellten und regelmäfsigen Figur $M = 1 - \frac{V_d}{V_n}$. Plateau unterscheidet zwei Hauptfälle:

1) Wenn $V_d < V_n$, mufs die entstellte Figur um so stärker zusammengedrückt werden, je mehr sich das Verhältnifs der Geschwindigkeiten der Einheit nähert. Sollen sich die Eindrücke der aufeinanderfolgenden Umdrehungen decken, so mufs im Verhältnifs $\frac{V_d}{V_n}$, wenn es auf die einfachste Form gebracht ist, der Nenner gerade um eine Einheit gröfser sein, als der Zähler. — Die natürliche Figur nimmt den ganzen Umkreis ein, wenn die entstellte auf $\frac{1}{M}$ gezeichnet ist. Um die Lebhaftigkeit des Eindrucks zu erhöhen, kann man letztere auf der durchsichtigen Scheibe M mal wiederholen und auf der undurchsichtigen Scheibe V_d gleichabstehende Spalten anbringen.

Wenn man Rollen und Schnüre anwendet, kann man das Verhältnifs der Geschwindigkeiten nie ganz genau her-

Dauer des Eindrucks auf die Netzhaut.
Anorthoscop.

ausbringen, und es hat diefs zur Folge, dafs die Erscheinung sich langsam bewegt.

2) Wenn $V_d > V_n$, so wird der Werth von M negativ. Die regelmäfsige Figur, welche man in diesem Falle sieht, verhält sich der Lage nach zu der entstellten, wie ein Spiegelbild zum Gegenstand. Es sind die drei Fälle $V_d > 2\,V_n$, $V_d = 2\,V_n$ und $V_d < 2\,V_n$ besonders zu unterscheiden. Jedes dem Falle $V_d > 2\,V_n$ zugehörige System entspricht einem System von Nr. I mit dem einzigen Unterschied, dafs das Bild umgekehrt erscheint. Man kann die nämliche Scheibe gebrauchen, wenn man sie umgekehrt auf ihre Axe aufsteckt; dem Falle $\frac{V_d}{V_n} = \frac{3}{4}$ in Nr. I. entspricht hier $\frac{V_d}{V_n} = 6$, da M in beiden Fällen den nämlichen Werth erhält. — Dem Falle $V_d = V_n$ entspricht $M = -1$; man erhält hier nur eine Umkehrung der Figur ohne weitere Formänderung und wendet dabei zwei, in einem Durchmesser liegende, Spalten an. — Dem Falle $V_d < V_n$ endlich entspricht jedesmal ein Fall in Nr. I. Hier ist im Verhältnifs $\frac{V_d}{V_n}$ der Zähler um eine Einheit gröfser, als der Nenner; das Verhältniss $\frac{5}{4}$ z. B. giebt in diesem Falle bei Drehung der Scheiben in gleicher Richtung das nämliche Resultat, wie das Verhältnifs $\frac{1}{4}$ bei entgegengesetzter Drehung.

Plateau hat das Princip seines Apparates benutzt (1), um dem Phenakistiscop eine verbesserte Einrichtung zu geben, so dafs die optische Täuschung in viel höherem Grade erreicht wird und das Schauspiel mit beiden Augen, ja selbst von mehreren Beobachtern gleichzeitig betrachtet werden kann.

Gesetzt, man läfst die Scheiben sich in entgegengesetztem Sinne drehen, so dafs $V_d = 1$, $V_n = 4$, so ist das Verhältnifs der Winkeldimensionen $\frac{1}{4} + 1 = \frac{5}{4}$. Theilt man daher eine Scheibe in 20 gleiche Sectoren und füllt 16 derselben mit der nämlichen Figur in 16 aufeinander

(1) Instit. 1849, 379.

Dauer des Eindrucks auf die Netzhaut. Anorthoscop.

folgenden Phasen der Bewegung, wie dies im Phenakistiscop gebräuchlich ist, theilt man dann die durchsichtige Scheibe des Anorthoscops in 16 gleiche Sectoren, überträgt dahin die 16 erwähnten Figuren im Verhältnifs von 5 : 4 im Winkel ausgedehnt, und bringt 4 gleichabstehende Spalten in dem undurchsichtigen Schirme an, so beobachtet man bei der Drehung 16 Figuren, welche sämmtlich in der durch die Zeichnung beabsichtigten Bewegung begriffen sind. Am Effectvollsten wird die Erscheinung, wenn man dicht hinter der durchsichtigen Scheibe einen undurchsichtigen Schirm anbringt, der nur soweit ausgeschnitten ist und dem Licht Zutritt gestattet, dafs eine der 16 Figuren, etwa die vertical stehende, sichtbar bleibt. Bringt man den Apparat in einem dunkeln Zimmer an, und fängt alles Lampenlicht durch Schirme auf, so dafs nur das Eine beleuchtete Feld der durchsichtigen Scheiben sichtbar bleibt, so ist die Täuschung vollkommen.

Die Anwendung des unbeweglichen undurchsichtigen Schirms setzt freilich voraus, dafs das Verhältnifs der Umdrehungsgeschwindigkeiten nicht blos annähernd, sondern in aller Schärfe erreicht wird, weil sonst die Figur nicht die nämliche Stelle behaupten würde. Plateau hat zu diesem Zwecke an jeder der beweglichen Scheiben ein Rad mit senkrecht zu seiner Ebene stehenden Zähnen angebracht, welche von der nämlichen zwischen beiden Zahnrädern stehenden Stahlaxe mit Trieb in Bewegung gesetzt werden. Das Zahnrad der durchsichtigen Scheibe hat 6 Centim. Durchmesser und 4 mal weniger Zähne. — Plateau giebt die Dimensionen eines von ihm gebrauchten sehr wirksamen Apparates an, und macht darauf aufmerksam, wie die Täuschung noch mehr erhöht werden könne durch Verbindung des Anorthoscops und Phenakistiscops mit dem Wheatstone'schen Stereoscop, indem man dann den Anblick bewegter körperlicher Figuren erhalte; er macht Vorschläge, wie sich die zu letzterem Zwecke nöthigen Zeichnungen darstellen lassen.

Irradiation.

Powell (1) hat eine Arbeit über Irradiation, ihre Ursache, ihr Auftreten beim Sehen mit bloſsem Auge und durch Fernröhre, ihr Maſs und ihre Wirkung bei astronomischen Beobachtungen mitgetheilt. Er ist der Meinung, daſs die Ursache der Irradiation nicht in einer über die geometrischen Grenzen des Bildes greifenden Affection der Netzhaut zu suchen, daſs sie vielmehr objectiver Natur sei, da man in einem künstlichen Auge (2) und auch photographisch die nämliche Vergröſserung des hellen Feldes beobachte. Wenn wir Powell recht verstehen, so hält er die Diffraction für die Ursache der Erscheinung. Er bemerkt übrigens, daſs die Schwierigkeit der Erklärung der Irradiationserscheinungen dadurch wachse, daſs sie unter scheinbar den nämlichen Umständen das eine Mal beobachtet werden, das andere Mal nicht.

Sehen bei Nebel.

Luvini (3) macht darauf aufmerksam, daſs man bei Nebel, namentlich wenn dieser hell erleuchtet sei, durch ein Fernrohr besser sehe, wenn man ein rothes Glas vorsetze.

Subjective Gesichtserscheinung.

Haidinger (4) giebt an, daſs, wenn man beide Augen gegen den grauen Wolkenhimmel kehre, dann beide mit den Händen vollständig bedecke und endlich von dem einen Auge die Hand plötzlich wegziehe, zunächst der Sehrichtung ein etwas hellerer Fleck erscheine, der unter Winkeln von 45° gegen den Horizont von zwei noch helleren Linien in Form eines Andreaskreuzes durchzogen werde. Die Erscheinung verliere schnell an Lebhaftigkeit, indem sie mit dem Eindruck des übrigen Gesichtsfeldes verschwimme. Nach Wedl soll der wahrscheinliche Ort der Bildung des Kreuzes in der Hornhaut liegen. Diese bestehe aus Fasern, welche in verticaler und horizontaler Richtung über einanderliegen und so ein Gitter bilden, des-

(1) Instit. 1849, 288; 1850, 47; Phil. Mag. [3] XXXIV, 459. — (2) Doch schlieſslich auch mit der Netzhaut gesehen. — (3) Instit. 1849, 8. — (4) Wien. Acad. Ber. 5. Hft. 14.

sen viereckige Räume in diagonaler Richtung am Meisten Licht durchlassen. — Wenn man übrigens ein künstliches Gitter der Art gegen eine helle Fläche kehrt, so hat man die Erscheinung eines Kreuzes in Richtung der Diagonalen keineswegs.

Haidinger'sche Lichtbüschel.

Haidinger (1) hat die von Silbermann (2) einerseits und Jamin (3) andrerseits gegebenen Erklärungen des Phänomens der Polarisationsbüschel einer Kritik unterworfen. Er führt an, dafs, wenn man eine Oeffnung von nur $\frac{1}{3}$mm Breite dicht vor das Auge bringe und durch dieselbe eine linearpolarisirte Lichtfläche betrachte, man noch sehr deutlich die Büschel in Richtung der Sehaxe wahrnehme. „Man kann daraus schliefsen," sagt Haidinger, „dafs es Ein Punkt ist, so klein als möglich, von dem ein Strahlenkegel ausgeht, innerhalb dessen Basis auf der Retina der Büschel befindlich ist." Der Sinn dieser Worte ist uns bei dem besten Willen unverständlich geblieben. Wenn dagegen Haidinger bemerkt, dafs der scheinbare Halbmesser der Lichtbüschel von der Sehaxe aus gemessen nur etwa 3° betragen, eine Thatsache, von welcher sich Jeder leicht überzeugen kann, der die Büschel überhaupt wahrnimmt, so mufs man allerdings zugeben, dafs das den Büscheln zugehörige Licht gerade nur den centralen Theil der Linse durchdringt, an welchem die radial faserige Structur nicht beobachtet worden ist.

Auch die Erklärung von Jamin scheint nicht bestehen zu können, wenn man bedenkt, wie wenig die Incidenzen der einfallenden Strahlen bei 6° Sehfeld von Null verschieden sind. — Der Vorwurf Haidinger's aber, dafs Jamin aus seiner Erklärung in der Polarisationsebene dunkle Büschel ableite, während man helle beobachte, mufs wohl auf einem Mifsverständnisse beruhen, indem Jamin (4) ausdrücklich bemerkt, dafs seine Rechnung in der Polarisationsebene die gelbe Farbe gebe.

(1) Wien. Acad. Ber. 5. Hft. 12. — (2) Jahresber. für 1847 u. 1848, 205. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 206. — (4) Pogg. Ann. LXXIV, 146.

Haidinger'sche Lichtbüschel.

Haidinger glaubt nun annehmen zu dürfen, dafs die kleinen Kugeln, welche nach einer von Wedl erhaltenen Mittheilung in der vordersten Schicht der Krystalllinse befindlich seien, das polarisirte Licht so reflectiren, dafs daraus die Bildung der Büschel abgeleitet werden könne. Gerade das Licht, welches unter dem Polarisationswinkel auf die Vorderfläche einer Kugel treffe, werde von dieser der Hinterfläche einer zweiten Kugel und von da der Netzhaut zugesendet, wenn die Einfallebene an der ersten Kugel mit der Polarisationsebene zusammenfalle. Dagegen müsse senkrecht auf die Polarisationsebene ein Minimum der Lichtintensität eintreten; daher die Büschel.

Gesichtsfehler.

Der Pfarrer Schnyder (1) von Menzberg (Luzern) theilt mit, dafs er weitsichtig für horizontale, kurzsichtig für vertikale Linien sei, und diese Fehler durch Verbindung cylindrischer Convexlinsen von horizontaler Stellung mit gewöhnlichen Concavbrillen verbessert habe.

Strokes (2) hat einen Apparat construirt, mit Hülfe dessen die Form der Linse gefunden werden kann, welche ein Auge verbessert, das statt sphärischer Krümmung eine sphäro-cylindrische Oberfläche hat.

Achromatopsie.

d'Hombres Firmas (3) hat die Aufzählung mehrerer Fälle der Achromatopsie oder des Unvermögens, die Farben zu unterscheiden, gegeben.

Photographie. Theorie des Daguerrotypprocesses.

Es ist bereits im vorjährigen Berichte (4) erwähnt worden, wie Claudet die abweichenden Resultate verschiedener Naturforscher bezüglich der fortsetzenden oder zerstörenden Wirkung der verschiedenen Farbenstrahlen des Spectrums zu erklären versucht hat. Er spricht sich nun in einer weiteren Arbeit (5) hierüber noch bestimmter aus. Das Licht ertheile dem Brom-Jodsilber in äufserst kurzer Zeit, in etwa $\frac{1}{1000}$ Secunde, Verwandtschaft zu

(1) Arch. ph. nat. X, 302; aus Verhandl. der schweiz. naturf. Gesellsch. 1848, 15. — (2) Instit. 1849, 350. — (3) Compt. rend. XXIX, 175. — (4) Jahresber. für 1847 und 1848, 224 und 225. — (5) Phil. Mag. [3] XXXV, 374; Instit. 1849, 382; Ann. Chem. Pharm. LXXII, 178.

Theorie des Daguerrotypprocesses.

Quecksilberdämpfen; hierbei werde das Brom-Jodsilber nicht zersetzt und die Wirkung der Bestrahlung könne durch rothe, orangefarbene und gelbe Strahlen leicht wieder aufgehoben werden. Verschieden von dieser Wirkung, welche dem eigentlichen Daguerrotypprocesse zu Grunde liege, sei eine andre, welche in viel längerer Zeit, in etwa 2 bis 3 Secunden eintrete, und in einer Zersetzung des Brom-Jodsilbers bestehe, so dafs das Silber in Form eines weifsen und, wie es scheine, krystallinischen Pulvers abgeschieden werde, wodurch denn, was auch Gaudin (1) gefunden, durch alleinige Anwendung des Lichtes ein positives Bild entstehe, welches durch unterschwefligs. Natron nicht zerstört werde, da das weifse Pulver sich hierin nicht löse. Bei dem Daguerrotypprocesse entsteht bekanntlich an den von dem Lichte getroffenen Stellen eine Schwärzung, also ein negatives Bild, welches erst durch Anwendung der Quecksilberdämpfe in ein positives übergeführt wird. — Nach Claudet soll übrigens eine Silberplatte, die nur mit Jod, ohne Zusatz von Brom, präparirt ist, sich anders verhalten, als eine bromjodirte, indem die rothen, orangefarbenen und gelben Strahlen auf ihr auch die von weifsem Lichte oder den darin enthaltenen chemischen Strahlen ertheilte Verwandtschaft zu Quecksilberdämpfen nicht aufheben, sondern verstärken, so gut, wie die zersetzende Wirkung, welche bei längerer Bestrahlung eintritt. Doch soll man auch bei längerem Jodiren (2) eine jodreichere Silberverbindung erhalten, welche sowohl im Allgemeinen weit empfindlicher sei, als sich auch bezüglich der beschriebenen Vorgänge dem Bromjodsilber analog verhalte. — Claudet giebt zur Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens an, gefunden zu haben, dafs das Jodsilber ohne Brom etwa 100mal empfindlicher gegen die zersetzende Wirkung der Lichtstrahlen sei, als Bromjodsilber, während es 100mal

(1) Jahresber. für 1847 und 1848, 224. — (2) Vergl. Jahresber. für 1847 u. 1848, 225.

Theorie des Daguerrotyp-processes.

weniger empfindlich sei, als dieses letztere, gegen die Wirkung, welche die Verwandtschaft zu Quecksilberdämpfen bedingt. Bei dem reinen Jodsilber finden also die rothen, orangefarbenen und gelben Strahlen, auch bei vorhergegangener kurzer Einwirkung des weifsen Lichtes, eine angefangene Zersetzung vor, welche sie fortsetzen. »Es scheint demnach«, sagt Claudet, »dafs alle verschiedenen Strahlen die Eigenschaft haben, das Silberjodid in längerer oder kürzerer Zeit zu zersetzen, so gut, wie sie alle dem Bromjodsilber Verwandtschaft zu Quecksilberdämpfen ertheilen. Dabei besteht aber der Unterschied, dafs bei Anwendung der ersten Verbindung die Wirkungen der verschiedenen Strahlen sich fortsetzen, während sie bei der zweiten sich aufheben.«

Claudet erinnert daran, dafs die ausübenden Künstler bezüglich des Lichteffects der Atmosphäre darum so grofsen Täuschungen ausgesetzt seien, weil die hellsten Strahlen von den chemisch-wirksamsten ganz verschieden seien. Ein Bild, halb mit einem dunkelblauen Glase, halb mit einem hellgelben bedeckt, so dafs man die erste Hälfte fast gar nicht, die letztere dagegen noch sehr deutlich sehen konnte, bildete sich im Daguerrotypapparate gerade in der ersten Hälfte vollkommen ab, während von dem zweiten kein Bild erhalten wurde. Claudet empfiehlt daher zur Beurtheilung der chemischen Wirkung der Tageshelle wiederholt sein Photographometer (1), welches er noch weiter dadurch verbessert, dafs er in der festen Metallplatte, anstatt Einer horizontal gerichteten Reihe von 7 runden Löchern, 4 oder 8 solcher Reihen angebracht hat, welche nach dem ersten, zweiten, vierten u. s. w. Herabgleiten der beweglichen Platte geschlossen werden. Die chemischen Wirkungen, welche hierbei auf die unter den Löchern liegenden Theile der empfindlichen Platte ausgeübt werden, bilden dem Mafs nach eine Skale von 1, 2, 4

(1) Jahresbericht für 1847 und 1848, 233.

Theorie des Daguerrotypprocesses.

. . . bis 512 bei Anwendung von 4 horizontalen Reihen, und von 1, 2, 4 . . . bis 8192 bei Anwendung von 8 Reihen. Die bereits oben angeführten Mafsbestimmungen sind mit diesem Instrumente gemacht.

Claudet bemerkte bei seinen photographischen Studien, dafs selbst bei achromatischen Linsen der photographische Brennraum nicht mit dem optischen, d. h. dem Brennraum der sichtbaren Strahlen, zusammenfiel, sondern bei Einem Linsensystem vor, bei einem andern hinter denselben fiel. — Es ist kaum zu glauben, dafs Claudet den naheliegenden Grund dieser Erscheinung erst durch Lerebours erfahren haben soll (1), da doch Jedermann einsehen mufs, dafs diese Erscheinung nur in einem unrichtigen Verhältnisse der Brennweiten beider Linsen, einem unvollkommenen, namentlich nicht für die chemischen Strahlen berechneten Achromatismus, begründet sein kann. Wenn Claudet bemerkt, dafs er es vorziehe, mit Linsen zu arbeiten, deren sphärische Aberration auf Kosten eines besseren Achromatismus vollständig corrigirt sei, weil man dann ein schärferes Bild und dieses in um so kürzerer Zeit erhalte, als die minder brechbaren Strahlen wegen ihres abweichenden Brennraumes die Wirkung der chemischen Strahlen weniger zu schwächen vermögen, so scheint bezüglich des ersten Punctes, der sphärischen Aberration nämlich, ein Irrthum obzuwalten, da der Achromatismus bekanntlich nur vom Verhältnifs der Brennweiten abhängt, zur möglichst vollständigen Hebung der Kugelabweichung aber dabei die Krümmungshalbmesser noch beliebig gewählt werden können. So viel ist aber richtig, dafs man die Rechnung des Achromatismus für Linsen zu chemisch-optischen Zwecken besonders stellen mufs. — Claudet theilt eine von Knight erfundene Methode der Aufsuchung des chemischen Brennraumes mit (2). Sie besteht darin, dafs man zuerst den optischen Brennraum, also die Stelle des

(1) Wie Claudet (Phil. Mag. [3] XXXV, 382) angiebt. — (2) Phil. Mag. [3] XXXV, 384.

Theorie des Daguerrotypprocesses.

schärfsten sichtbaren Bildes, mit der Glastafel sucht, alsdann in den Rahmen, worin die Glastafel sich befand, eine jodirte Silberplatte vertical, jedoch gegen die Axe des Instrumentes geneigt aufstellt, so dafs ihre Ebene sich mit der Glasplatte in der Mitte des Sehfeldes nach einer verticalen Linie schneidet. Hat man ein bedrucktes Blatt als Gegenstand gewählt, so zeigt es sich sehr deutlich, wie weit der chemische Brennraum vor oder hinter den optischen fällt, indem an der betreffenden Stelle der Silberplatte allein ein scharfes Bild entsteht. Die Platte ist mit einer Theilung versehen, woran man ablesen kann, wie weit das Linsensystem vor- oder zurückgeschoben werden mufs, damit der chemische Brennraum dahin fällt, wo vorher der optische lag. — Claudet will übrigens gefunden haben, dafs bei dem nämlichen Linsensystem und der nämlichen Entfernung des Objects der Abstand der Brennräume der sichtbaren und der chemisch-wirksamen Strahlen höchst veränderlich sei. Er glaubte Anfangs diesen Umstand aus den Aenderungen im optischen Zustand der Atmosphäre erklären zu können, indem eine gröfsere oder geringere Menge gelber Strahlen den Punkt der stärksten chemischen Wirkung verrücken müsse. Allein es zeigte sich, dafs die Veränderungen im Abstand des optischen und chemischen Brennraums bei zwei Linsensystemen, in welchen beiden der chemische Brennpunkt hinter dem optischen lag, zu der nämlichen Zeit sehr ungleich waren. Wenn die Brennräume des Einen Systems am Meisten getrennt waren, lagen die des andern dicht bei einander oder fielen zusammen; manchmal fielen sie in beiden Linsen gleichzeitig zusammen. — Offenbar sind hier nur noch zweierlei Möglichkeiten: entweder hat die Zubereitung der Platte Einflufs darauf, welche Strahlen die wirksamsten sind, oder die letztangeführten Resultate Claudet's sind nur der Ausdruck von Beobachtungsfehlern, mit welchen seine Versuche behaftet sind.

Lichtbilder auf Papier.

Im vorjährigen Berichte (1) wurde mitgetheilt, wie Niepce de St. Victor eine dünne Schicht Albumin, welches zuvor mit salpeters. Silberoxyd gemischt worden, als lichtempfindliche Substanz anwendete, um Photographieen auf Glastafeln zu fixiren. Blanquart-Evrard (2) beschreibt nun eine Methode, welche dient, das negative Bild (*matrice*) auf einem dünnen Albuminblatte darzustellen, welches vor dem Papier den Vorzug der gröſseren Durchsichtigkeit hat. Diese negativen Bilder sind nach Blanquart-Evrard unveränderlich am Lichte; sie verlieren keine ihrer Eigenschaften nach jeder beliebigen Anzahl von Nachbildungen, können wieder ausgebessert werden, wenn sie Schaden gelitten, und geben bei jeder Temperatur und jeder Beleuchtung gute Resultate. Ihre Darstellung geschieht auf folgende Art : Man bringt in ein tiefes Gefäſs eine gewisse Menge Eiweiſs, trennt die festen undurchsichtigen Theile davon, und hält sorgfältig jede Verunreinigung fern. Man setzt 15 Tropfen gesättigter Jodkaliumlösung zu, schlägt das Eiweiſs zu Schnee und läſst es dann ruhen, bis es wieder flüssig geworden. Man reinigt alsdann die Spiegelplatte, deren man sich bedienen will, mit Alkohol, legt sie auf eine Unterlage, über welche sie hinausragt, gieſst eine hinreichende Menge Albumin darauf, und fährt mit einem Stückchen Spiegelglas mehrmals über die Oberfläche, um das Albumin überall in so innige Berührung mit dem Glase zu bringen, daſs dieses noch davon bedeckt bleibt, wenn man die Platte an einem Ecke hebt, um das überflüssige Albumin ablaufen zu lassen. Man bringt alsdann die Platte wieder in die horizontale Lage und läſst trocknen. — Ist das Albumin vollkommen trocken, so setzt man die Platte so lange einer hohen (oder auch, was dieselbe Wirkung thut, einer sehr niedern) Temperatur aus,

(1) Jahresber. für 1847 und 1848, 232. — (2) Compt. rend. XXIX, 215; Instit. 1849, 265; Pharm. Centr. 1849, 811; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 178.

Lichtbilder auf Papier.

bis die Albuminschicht voller Risse erscheint. Um sie alsdann gleichzeitig auf ihrer ganzen Fläche in Berührung mit der Silberlösung (1) zu bringen, giefst man diese Lösung etwa einen halben Centimeter hoch in ein flaches Gefäfs mit ebenem Boden, neigt dieses Gefäfs unter etwa 45°, setzt die Platte, die Albuminschicht zu unterst, mit ihrem einen Rande ein, und läfst Platte und Gefäfs plötzlich in die horizontale Lage zurückfallen. Sogleich nimmt man die Platte wieder heraus, schwenkt sie in Wasser hin und her, und läfst sie abtropfen, indem man sie am einen Eck hält und das andere stark aufstöfst. — Die so präparirten Platten können trocken oder feucht angewendet werden; man kann, nachdem die Einwirkung des Lichtes in der Kammer stattgefunden, die Bilder entweder sogleich, oder erst nach längerer Zeit zum Vorschein bringen. Zu diesem Zwecke bringt man die Platte in eine gesättigte Lösung von Gallussäure, welcher man etwas in Essigsäure gelöstes salpeters. Silberoxyd zugesetzt hat. Man thut wohl, die Platte aus der Gallussäure zu nehmen, ehe das Bild den vollen Ton angenommen hat, da man leicht durch späteres Eintauchen noch verstärken, aber, wenn die Töne einmal zu dunkel geworden, nichts wieder wegnehmen kann. Man wäscht hierauf die Platte in Wasser, zieht sie durch eine Lösung von Bromkalium (30 Grm. auf 100 Grm. Wasser), wäscht abermals, und läfst sie dann in horizontaler Lage in der dunkeln Kammer abtrocknen. Auf diese Weise erlangt die Albuminschicht eine Härte und Festigkeit, dafs man sie, wenn man die Glasplatte anderweit gebrauchen will, nur durch energische chemische Mittel, wie z. B. Cyankalium, vollkommen wegnehmen kann. — Die positiven Bilder werden von diesen Bildern gerade so gemacht, wie von negativen Bildern auf Papier.

(1) Blanquart-Evrard wendet hierzu die Lösung von salpeters. Silberoxyd in Essigsäure an (vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 227).

C. Brooke (1) beschreibt eine verbesserte Methode der Zubereitung von Papier, welches zu photographischer Selbstregistrirung (2), also für eine längere Zeit andauernde Wirkung, dienen soll.

Lichtbilder auf Papier.

A. Martin (3), welcher von der kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu Wien zu dem Zwecke unterstützt wird, um die Methoden der Photographie zu vervollkommnen, hat gefunden, dafs es am Vortheilhaftesten ist, das Papier, welches zur Darstellung von Lichtbildern dienen soll, zuerst mit Jodkaliumlösung, dann mit Silbersalzlösung zu überstreichen; indem es dann für die leisen Abstufungen der Halbschatten empfindlicher werde, als wenn man auch vor der Jodkaliumlösung schon Silbersalzlösung auf das Papier bringt. — Weniger concentrirte Lösung von Gallussäure soll kräftigere Bilder geben, als die von Blanquart empfohlene concentrirte Lösung. Namentlich aber schreibt Martin seiner Fixationsmethode die Eigenschaft zu, sehr reine, durchsichtige und kräftige Bilder zu liefern. Diese Methode besteht darin, dafs man das Bild zuerst mit etwas Weingeist abwascht und dann in siedend heifse Lösung von unterschwefligs. Natron bringt. — Martin's Vorschriften bezüglich der einzelnen Flüssigkeiten sind die folgenden. I. *Negative Bilder*: 1) 1 Loth Jodkalium in 20 Loth dest. Wasser gelöst und mit 8 bis 10 Tropfen concentrirter Cyankaliumlösung versetzt, 2) 1,25 Loth salpeters. Silberoxyd in 20 Loth dest. Wasser aufgelöst und mit ¼ Loth starker Essigsäure versetzt, 3) concentrirte Gallussäurelösung, 4) Weingeist, 5) 2 Loth unterschwefligs. Natron in 20 Loth dest. Wasser gelöst. II. *Positive Bilder*: 6) 168 Gran Kochsalz in 20 Loth dest. Wasser gelöst, 7) 2 Loth salpeters. Silberoyd in 20 Loth dest. Wasser gelöst, 8) 2 Loth unterschwefligs. Natron in 20 Loth dest. Wasser gelöst und

(1) Chem. Gaz. 1849, 412; Instit. 1849, 408; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXII, 181. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 234. — (3) Wien. Acad. Ber. 5. Hft., 81; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXII, 180.

Lichtbilder auf Papier.

mit einer Lösung von 30 bis 40 Gran salpeters. Silberoxyd in 1 Loth Wasser versezt. Man giefst die Silbersalzlösung in einem dünnen Strome unter immerwährenden Umrühren in die Natronlösung.

Die sehr ausführlichen Vorschriften Martin's über den ganzen Mechanismus des Photographirens kann man am angeführten Orte nachsehen.

Farbige Lichtbilder.

E. Becquerel hat seine bereits im vorigen Jahre (1) angezeigte Methode der Anfertigung farbiger Lichtbilder ausführlicher beschrieben (2); es ist jedoch aus dieser umständlicheren Erörterung wenig Neues von Wichtigkeit zu entnehmen. Die beste Zubereitung der Silberplatte besteht darin, sie in ein durch Salzsäure (125 Cubikcentim. gewöhnl. Salzsäure auf 1 Liter destillirten Wassers) angesäuertes Wasser als positiven Pol einer Voltaischen Säule zu legen, so dafs das Chlor im Entstehungszustande mit der Platte zusammenkommt. Die Platte geht im Zeitraum einer Minute durch die graue, gelbliche, violette in bläuliche und grünliche Farbe über, dann wieder durch Gräulich, Rosenroth und Violett in Blau. Vor diesem zweiten Blau, also beim zweiten Violettroth, bricht man die Operation ab, wascht die Platte mit destillirtem Wasser, und trocknet über der Weingeistlampe, indem man zugleich auf die Oberfläche bläst. Die so zubereitete Platte hat eine dunkelviolette Färbung, ist äufserst empfindlich und mufs defswegen im Dunkeln aufbewahrt werden. Vor dem Gebrauch macht man die Oberfläche durch Streichen mit einem baumwollenen Tupfbällchen glänzend. Läfst man ein Sonnenspectrum von 4 bis 5 Centimeter Länge darauf fallen, so erhält man bei schwacher und rascher Bestrahlung ein mattes, übrigens wie das Spectrum gefärbtes Bild. Bei längerer Einwirkung bildet sich zunächst das Roth stark aus und dunkelt bald,

(1) Jahresber. f. 1847 und 1848, 225. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXV, 447; Pogg. Ann. LXXVII, 512; J. pr. Chem. XLVIII, 154; im Ausz. Arch. phys. nat. XI, 34; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 176; Regnault's Bericht darüber Compt. rend. XXVIII, 200; Instit. 1849, 67.

Farbige Lichtbilder.

indem sich aufserhalb der Linie A ein dunkles Flohbraun oder eine Amaranthfarbe herstellt. Orange und Gelb treten weniger hervor, Grün, Blau und Violett bilden die schönsten Theile des Spectrums; aufserhalb der Linie H, wo das Spectrum ein schwaches Lavendelgrau zeigt, bildet sich ein gräulicher Streif ab. -- Becquerel fand weiter, dafs durch Erhitzung die Empfänglichkeit der Platte für die verschiedenen Farbenstrahlen modificirt werden kann. Am Besten ist es, etwa bis 100° zu erhitzen, so dafs die Platte eine etwas röthliche Farbe annimmt; auch ein Metallbad von Blei und Zinn leistet gute Dienste. Eine so behandelte Platte giebt alle Farben des Spectrums, auch das Gelb, gut wieder. Wendet man statt einer runden Oeffnung eine feine Spalte an, welche durch einen Heliostaten Licht erhält, so kann man selbst die stärkeren Frauenhofer'schen Linien A, B, C, F, H auf der Platte erhalten, nur bedarf es, des dünnern Lichtes wegen, einer längeren Einwirkung, etwa von 1 bis 2 Stunden. Durch einen 1 bis 2 Centim. dicken Schirm von einer Lösung schwefels. Chinins kann man alle Strahlen jenseits der Linie H im Violett wegfangen, so dafs das Abbild des Spectrums auf dieser Seite scharf begrenzt erscheint. — Um die Farbentöne gefärbter Gläser zu erhalten, mufs man erhitzte Platten anwenden und einen Lösung von schwefels. Chinin als Schirm einschalten; doch bleiben die Farbentöne immer schwach, und haben einen Stich ins Violette wegen der eignen Farbe der empfindlichen Substanz. Zerlegt man die Farbe des Glases durch ein Prisma, so bleiben auf der empfindlichen Platte die Stellen, welche den dunkeln Räumen des Spectrums entsprechen, unverändert.

Wenn man auf die zubereitete Platte einen colorirten Kupferstich legt, die bedruckte Seite der Platte zugewendet, dann eine Glastafel und einen Schirm von schwefels. Chininlösung darauf deckt und das Ganze dem Sonnenlichte aussetzt, überträgt sich die Zeichnung sammt Farben ziemlich gut. — Die Bilder der Camera obscura bedürfen einer sehr langen Zeit (10 bis 12 Stunden unter den gün-

Farbige Lichtbilder.

stigsten Umständen) zu einer gehörigen Einwirkung. Doch gelang es Becquerel, einige Bilder mit schönen Farben darzustellen. Landschaftliche Ansichten gelangen nie, wahrscheinlich wegen der geringen Intensität des grünen Lichtes. — Dafs die photochromatischen Bilder bei weiterer Einwirkung des Lichtes vergänglich sind, und dafs es noch nicht gelungen ist, sie zu fixiren, ist bereits früher angeführt worden (1).

Magnetismus. Magnetische Tragkraft.

Oerstedt (2), unterstützt vom Candidaten Holten, hat einige Versuche über die Tragkraft der Electromagnete ausgeführt, welche ihn zu den folgenden, nichts wesentlich Neues enthaltenden Erfahrungssätzen leiteten.

1) Die Gröfse der Tragkraft eines Electromagneten ist von der Gröfse seines Ankers abhängig.

2) Die magnetische Tragkraft, bei unmittelbarer Berührung des Magnets mit dem Anker, steigt nicht gleichmäfsig mit dem über die ganze Fläche des Electromagnets entwickelten Magnetismus.

3) Findet aber zwischen beiden einander anziehenden Flächen ein Abstand statt, so vermehrt sich die Anziehung mit der Stärke des entwickelten Magnetismus um so bedeutender, je gröfser der Abstand ist.

Magnetisiren von Stahlstäben.

Vor mehreren Jahren hat bekanntlich Elias (3) in Haarlem ein sehr wirksames Mittel angegeben, Stahlstäbe zu magnetisiren, welches darin besteht, die Stäbe durch ein schmales aber hohes Gewinde von dickem Kupferdraht, durch den ein kräftiger electrischer Strom geht, mehrmals hin und her zu führen. Dieses Verfahren hat nun Frick in Freiburg (4) mit dem des Streichens bei Anwendung eines Electromagneten verglichen, indem er für die Umwicklungen des letzteren keine gröfsere Draht-

(1) Jahresber. für 1847 und 1848, 226. — (2) Aus Arch. for Pharm. och technisk Chem. II, 1 im Ausz. in Jahrb. pr. Pharm. XVII, 284. — (3) Pogg. Ann. LXII, 249; LXVII, 356. — (4) Pogg. Ann. LXXVII, 537.

Magnetisiren von Stahlstäben.

masse nahm, als für die nach Elias' Vorschrift verfertigte Spirale. Er giebt im Allgemeinen bei gleicher Stromstärke der Wirksamkeit des Electromagneten den Vorzug, bemerkt jedoch, dafs der Unterschied in den Wirkungen beider Methoden mit der Zunahme des Stroms allmälig verschwindet. — Sein Drahtring war breiter und weniger hoch, als der von Elias beschriebene, und enthielt eine geringere Anzahl Windungen. Gleichwohl würde sich bei den stärkeren Strömen vermuthlich ein Uebergewicht in der Wirksamkeit des Ringes herausgestellt haben, wenn Frick darauf Rücksicht genommen hätte, während des Versuchs die beiden Enden des Stabs, ganz so wie Elias empfiehlt, zu verankern oder durch weiches Eisen in Verbindung zu setzen. Denn das Verfahren ist, wie Elias in seiner ersten Abhandlung sehr richtig hervorhebt, eine veränderte und zwar eine verbesserte Form des Doppelstrichs. Der Vorzug des Ringes besteht darin, dafs er die Entstehung von Zwischenpolen nicht zuläfst und die Möglichkeit gewährt, eine magnetisch vertheilende Kraft von sehr grofser Stärke gleichzeitig gegen alle Punkte einer ganz schmalen Zone rings um den Stahlstab herum zu richten. Die von Böttger (1) empfohlene Bandspirale (jedoch nur nach Einer Richtung gewunden) hat vor dem Drahtringe den Vorzug der gröfseren Einfachheit, und erlaubt überdiefs, die erforderliche zertheilende Kraft mit dem geringsten Aufwande an Kupfer zu gewinnen. Mittelst einer Bandspirale von 4½ Pfund Gewicht bei 1 Millimeter Dicke und 20 Millimeter Breite des Kupferstreifens wurde ein 6pfündiger sehr harter Stab von Gufsstahl, wenn seine Pole mit weichem Eisen verbunden waren, durch Eine Hin- und Herbewegung der Spirale bis zum höchsten Grade der Sättigung gebracht, welche ihm überhaupt durch irgend ein bekanntes Magnetisirungsverfahren dauernd ertheilt werden konnte. Ohne Beihülfe der Verankerung

(1) Pogg. Ann. LXVII, 115.

Magnetisiren von Stahlstäben.

konnte demselben Stabe durch eine grofse Anzahl Hin- und Herbewegungen des Ringes nicht mehr als 0,6 dieser Kraft eingeprägt werden.

Im Widerspruche mit dieser und zahlreichen ähnlichen älteren und neueren Erfahrungen steht die Behauptung Sinsteden's (1), dafs die Verankerung der Stahlstäbe während des Magnetisirens, wenn es sich darum handle, einen möglichst kräftigen bleibenden Magnetismus zu erzielen, mehr schade als nütze. Auch mag diese Ansicht, für welche Sinsteden directe Beweise nicht beigebracht hat, mehr aus theoretischen Vorstellungen hervorgegangen, als practisch begründet sein. Bei der von ihm selbst für zusammengesetzte Hufeisenmagnete empfohlenen Magnetisirungsmethode ist das Princip der Verankerung keineswegs vernachlässigt (2). Um den sehr bedeutenden Verlust an magnetischer Kraft durch Zurücktreten des freien Magnetismus beim Zusammenfügen einzelner Magnetlamellen möglichst zu verhüten, hält es nämlich Sinsteden für zweckmäfsig, die Stahllamellen ungetrennt zu magnetisiren. Er legt den hufeisenförmigen zusammengesetzten Magneten mit seinen Polen gegen die Pole eines starken Electromagneten, so dafs sich die gegenseitigen Polflächen genau berühren. Sind die Polflächen des Stahlmagnets gröfser als die des Electromagnets, so schiebt er zwei dicke Eisenplatten von der Gröfse der Polflächen des Stahlmagneten zwischen die beiderseitigen Pole, und schliefst jetzt erst die galvanische Kette, natürlich so, dafs der Pol des Electromagnets, welcher an dem mit N bezeichneten Pole des Stahlmagnets liegt, der Südpol wird. Das Maximum der magnetischen Entwicklung soll erst durch wiederholtes Oeffnen und Schliefsen der Kette erhalten werden können. Während sie geschlossen ist, streicht man mit einem dicken Eisenstücke öfter von der Krümmung des Electromagneten über seine beiden Schenkel gegen die Pole.

(1) Pogg. Ann. LXXVI, 40. — (2) Pogg. Ann. LXXVI, 195.

Magnetisiren von Stahlstäben.

Es ist schwer zu begreifen, warum derselbe Zweck nicht eben so gut, und wenn man nicht im Besitze sehr kräftiger Electromagnete ist, selbst besser dadurch erreicht werden kann, dafs man die gut magnetisirten Stahllamellen noch verankert zusammenlegt und dann erst die einzelnen Anker mit Vorsicht entfernt.

Mittelst eines Eisenstäbchens, das quer über beide Schenkel des Stahlmagneten gelegt und so befestigt wird, kann in demselben ein Zustand der Uebersättigung bleibend erhalten werden. Ein grofser Theil dieser Ueberkraft läfst sich dann nach Sinsteden's Erfahrungen dauernd zur Verstärkung des Tragungsvermögen und insbesondere der Induction bei electromagnetischen Maschinen benutzen.

Coërcitivkraft.

C. Woestyn (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs ein Magnetpol von dem gleichartigen Pole eines andern Magnetstabs angezogen und selbst festgehalten werden kann, ohne dafs darum der eine oder andere seine frühere Polarität einbüfsen mufs. Er führt unter andern an, dafs ein sehr gut gehärteter Magnetstab, bis zur Sättigung magnetisirt und als Nadel aufgehängt, von einem starken Magnete (gleichartige Pole gegeneinander) auf 3 Centimeter Entfernung angezogen wurde, ohne dafs nachher seine Pole umgekehrt waren. Er brachte unter ähnlichen Umständen in einem Magnetstabe sogar einen *vorübergehenden* Folgepunkt hervor, was er durch Bestreuen mit Feilspänen nachwies.

Es bedarf kaum der Erinnerung, dafs diese Erfahrungen nur innerhalb gewisser Gränzen Geltung haben; so lange nämlich die magnetische Wirksamkeit des einen Magneten nicht grofs genug ist, um die Coërcitivkraft des andern vollständig überwinden zu können. — Woestyn kommt zu dem Schlusse, dafs die Stahlmagnete aus Theilen, welche Coërcitivkraft besitzen, und aus weicheren Theilen ohne Coërcitivkraft zusammengesetzt seien, und dafs bei

(1) Compt. rend. XXVIII, 289; Ann. ch. phys. [3] XXVI, 520.

Coërcitivkraft.

seinen Versuchen durch eine vorübergehende Polarität der letzteren die der ersteren verdeckt worden sei. Er vermuthet, dafs der Einflufs der Härtung sich wohl hauptsächlich auf die äufseren Theile der Stahlstäbe erstrecken möge.

Im Zusammenhange mit diesem Verhalten steht eine von Zamminer und Buff gemachte Erfahrung, wonach unter der Einwirkung schwacher electrischer Ströme die Polarität der Magnetstäbe, selbst bei guter Härtung, verstärkt, geschwächt und, bei geringer magnetischer Entwicklung, sogar umgekehrt werden kann, ohne dafs, nach Unterbrechung des Stroms, die frühere Polarität sich verändert hat. — Eine cylindrische Hülse von dünnem, wohlgehärtetem Stahlblech nahm, während sie von einem schwachen electrischen Strome umgeben war, magnetische Polarität an, die sie nach Aufhören des Stromes wieder verlor. Diese Polarität wurde bei gleicher Stromkraft um mehr als das doppelte verstärkt, als man einen kurzen Eisenkern in die Mitte der Hülse so einsetzte, dafs er gegen den Rand der letzteren auf jeder Seite um Einen Zoll zurücktrat. Es ist hiernach nicht zu bezweifeln, dafs die magnetische Kraft durch solche Eisentheile, deren Coërcitivkraft sie nicht überwinden kann, ähnlich wie durch nicht magnetische Masse hindurchwirkt.

Magnetische Kraft der Gesteine u. Felsarten.

Delesse (1) prüft die magnetische Beschaffenheit verschiedenartiger Stoffe, indem er sie in gröfseren und kleineren Stücken und selbst pulverförmig zwischen die Pole kräftiger hufeisenförmiger Electromagnete bringt, auf welchen cylindrische Halbanker bis zur Berührung einer ihrer verticalen Kanten gegen einander gerückt werden können. Besitzt ein Körper auch nur die geringste magnetische Kraft, so werden seine Theile im fein gepulverten Zustande

(1) Compt. rend. XXVIII, 35. 227. 437. 498. 589; Ann. ch. phys. [3] XXV, 194; XXVI, 148; Instit. 1849, 27. 76. 106. 121; Ann. min. [4] XIV, 81; XV, 497; Arch. ph. nat. X, 207. 235; XI, 134.

angezogen und hängen sich hauptsächlich längs der Berührungslinie beider Halbanker an. Delesse bestätigt auf diesem Wege die Erfahrung anderer Physiker, dafs nicht nur eisenhaltige Stoffe, sondern Mineralbestandtheile aller Art, aus welchen die feste Erdrinde gebildet ist, die einen in höherem, die andern in geringerem Grade, magnetische Polarität annehmen können. — Um die Stärke der magnetischen Kraft verschiedener Körper zu vergleichen, werden sie zu einem möglichst feinen und gleichförmigen Pulver zerrieben, und in diesem Zustande der Endfläche eines Magnetstabes genähert. Das Gewicht der sich anhängenden Theilchen betrachtet Delesse als proportional mit ihrer magnetischen Beschaffenheit, und nimmt daher dieses Gewicht als Ausdruck für die Gröfse der magnetischen Kraft dieser Stoffe. So findet er z. B. die magnetische Kraft des Eisens gleich derjenigen des Stahls, die des Gufseisens 66 pC. von der des Stahls, die des Nickels 35 pC., der reicheren Eisenschlacken 2 bis 3 pC. u. s. f. — Durocher (1) hat in Beziehung auf Delesse's Mittheilungen an seine eignen früheren (2) Untersuchungen erinnert; nach ihm scheint der Magnetismus der Felsarten von drei Bedingungen hauptsächlich abzuhängen : dem Gehalt an Eisen, dem Verhältnifs zwischen Eisenoxydul und Eisenoxyd, und der Art wie diese Oxyde mit den andern Bestandtheilen der Felsart verbunden sind.

Magnetische Kraft der Gesteine u. Felsarten.

Reuben Phillips glaubt sich überzeugt zu haben, dafs der aus einer hydroelectrischen Maschine entweichende Dampfstrahl, wenn er von einem geschlossenen Drahtgewinde umgeben wird, in diesem einen electrischen Strom hervorbringe; dafs folglich der Dampf magnetische Kraft besitze. Diese Folgerung bedarf jedoch sehr der Bestätigung (3).

Magnetismus des Wasserdampfes.

(1) Compt. rend. XXVIII, 589; Instit. 1849, 145. — (2) Jahresber. für 1847 und 1848, 1233. — (3) Phil. Mag. [3] XXXIV, 502; XXXV, 490; Instit. 1849, 293; Arch. ph. nat. XII, 308.

Störende Einflüsse auf die Richtung der Magnetnadel.

Mehrere Physiker haben behauptet, dafs benachbarte Gebirgsketten und einzelne Berge auf die Stärke und Richtung der magnetischen Erdkraft an einem Orte einen störenden Einflufs äufsern können. Um hierüber einen bestimmten Aufschlufs zu erhalten, machte F. Reich (1) eine Reihe von Beobachtungen über die Stellung der Magnetnadel an zahlreichen Puncten rings um den Pöhlberg bei Annaberg, einen Basalthügel, an welchem einzelne Basaltblöcke in der Nähe deutliche magnetische Wirkungen zeigen. Dessenungeachtet fand Reich, dafs eine magnetische Polarität dieses Berges, welche auf die Richtung der Magnetnadel in einigermafsen beträchtlicher Entfernung einwirkt, nicht oder jedenfalls nur in sehr geringem Grade vorhanden ist.

Aenderung in der Richtung der Magnetnadel.

Quetelet (2) theilt Beobachtungen mit, die auf der Sternwarte zu Brüssel gemacht worden sind, wonach seit October 1827 bis zum März 1849 die Richtung der Declinationsnadel sich von 22° 28',8 bis zu 20° 39',2 westlicher Abweichung, die Richtung der Inclination von 68° 56',5 auf 67° 56',8 verändert hat.

Nichtexistenz einer Linie ohne tägliche Variationen der Declination.

Die Richtung der Magnetnadel ist bekanntlich sehr regelmäfsig eintretenden täglichen Schwankungen unterworfen. Der Nordpol der horizontalen Nadel geht in Europa von 1¼ Uhr Nachmittags bis zum andern Morgen 7 bis 8 Uhr von Westen gegen Osten, und kehrt dann von 8 Uhr Morgens bis Nachmittags nach Westen zurück. Diese Bewegung geschieht in derselben Weise in jedem Monate des Jahrs, nur ist sie im Sommer etwas gröfser als im Winter. Ein ähnliches Verhalten hat man auch in Nordamerika und überhaupt in mittleren Breiten auf der nördlichen Halbkugel wahrgenommen. In mittleren Breiten der südlichen Erdhälfte treten aber gleichzeitig gerade die entgegengesetzten Schwankungen ein. Man hat daher vermuthet, dafs es unfern des Erdäquators eine

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 32. — (2) Instit. 1849, 204.

Linie geben müsse, über welcher die Magnetnadel den täglichen Schwankungen nicht unterworfen ist.

Nichtexistenz einer Linie ohne tägliche Variationen der Declination.

Nun berichtet aber Sabine (1), dafs nach dem Resultate fünfjähriger Beobachtungen in St. Helena die wohlausgesprochene Eigenthümlichkeit der täglichen Variation auf dieser Insel darin besteht, dafs während der einen Hälfte des Jahrs (während des Sommers der nördlichen Halbkugel) die Bewegung des Nord-Endes der Nadel zu den gleichen Stunden mit der Richtung übereinkommt, welche die Bewegung in der nördlichen Erdhälfte hat, wogegen in der andern Hälfte des Jahres die Richtung mit der in der südlichen Halbkugel herrschenden zusammenfällt. Der Uebergang der einen Ordnung zu der andern erfolgt zur Zeit der Nachtgleichen oder bald nachher. Jene als wahrscheinlich vorausgesetzte Linie ohne tägliche Schwankungen der Magnetnadel scheint demnach nicht vorhanden zu sein.

Hypothesen über die Ursachen dieser täglichen Variationen.

Zur Erklärung der täglichen Schwankungen sind mehrere neue Hypothesen aufgestellt worden. Lamont (2) hält es für nicht ganz unwahrscheinlich, dafs die Sonne unipolar-electrisch, z. B. mit einer grofsen Menge positiver Electricität behaftet, sei. Sie würde in diesem Falle eine electrische Vertheilung in der Erdmasse bewirken müssen, in der Art, dafs immer die der Sonne zugewendete Halbkugel negativ electrisch, die abgewendete positiv wäre. Vermöge der Axenumdrehung müfste sich hieraus eine electrische Strömung ergeben, welche binnen 24 Stunden die Erde umkreist. Der so erzeugte Strom dürfte sich jedoch nicht blofs an der Oberfläche der Erde bewegen, denn Lamont sucht auf analytischem Wege und gestützt auf eigne Beobachtungen auszuführen, dafs die magnetischen Variationen einer an der Erdoberfläche erregten magnetischen, galvanischen oder thermoelectrischen

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 494, aus Phil. Transact. f. 1847, I, 51; Phil. Mag. [3] XXXIV, 466. — (2) Pogg. Ann. LXXVI, 67.

Hypothesen über die Ursachen der täglichen Variationen der Deklination.

Kraft nicht zugeschrieben werden können, insofern man voraussetzt, dafs diese Kraft die gewöhnlichen für den Magnetismus geltenden Gesetze befolgt.

Barlow (1) bringt die Schwankungen der Declinationsnadel in Verbindung mit täglichen regelmäfsigen electrischen Schwankungen, deren Dasein in der Erde er mit Hülfe sehr günstig gelegener telegraphischer Drahtleitungen wahrgenommen hat. Er bemerkt, dafs von Derby aus 4 Telegraphenlinien — nördlich gegen Leeds, nordöstlich gegen Lincoln, südlich gegen Rugby und südwestlich gegen Birmingham — gehen. In diesen Drähten zeigten sich häufig störende natürliche electrische Ströme, die für sich betrachtet sich stets so verhielten, dafs, wenn sie in den beiden ersten Drähten gegen Derby zuliefen, sie sich in den beiden letzten von demselben Orte entfernten, und umgekehrt. Diese natürlichen Ströme sind, so versichert Barlow, in jedem Drahte, dessen beiden Enden in bedeutendem Abstande mit Platten in der Erde verbunden sind, zu jeder Zeit bemerkbar. Die stärksten Wirkungen ergeben sich aber in der Regel dann, wenn die gerade Verbindungslinie beider eingesenkter Platten von Nord-Ost nach Süd-West zieht. Die Richtung des Drahtlaufes kommt dabei nicht in Betracht.

Zwei empfindliche Galvanometer, an beiden Enden eines Drahtes von 41 engl. Meilen Länge eingeschlossen, liefsen durch die Richtung der Ablenkung stets gleichzeitig gleiche Wechsel, sowohl hinsichtlich der Richtung als der Stärke des natürlichen Stromes, erkennen, und aus der Art der Schwankungen der Nadeln durfte man auf eine gewisse Gesetzmäfsigkeit in der Bewegung des Stromes schliefsen, wie wenn derselbe vom Morgen zum Abend nach Einer Richtung, von Abend zum Morgen nach der andern durch den Draht liefe. Die Zeit des Wechsels,

(1) Phil. Mag. [3] XXXIV, 344; im Auszug Arch. ph. nat. XI, 299.

wobei also die Nadel durch die Null-Lage ging, schwankte Morgens und Abends zwischen 7 bis 10 Uhr. Diese regelmäfsigen täglichen Bewegungen erlitten bald gröfsere bald geringere, mehr oder weniger lang anhaltende Störungen, häufig von der Stärke, dafs sie den Gebrauch der Drähte zur Telegraphie verhinderten. Das Auftreten eines Nordlichtes äufserte einen ganz ungewöhnlich störenden Einflufs, so lange es dauerte.

Hypothesen über die Ursachen der täglichen Variationen der Deklination.

An dem Theile des Tages, wo der Strom durch die Erde südlich lief, zeigte die Nadel eines Declinometers westliche Abweichung. Während der Nacht und des Theiles des Morgens, wo der Strom nördlich durch die Erde ging, war die Veränderung in der Ablenkung der Declinationsnadel östlich. Auch die ungewöhnlichen stärkeren Störungen zeigten sich gleichzeitig im Declinometer und Galvanometer. Barlow scheint den durch den Draht gehenden Strom für eine Abzweigung des natürlichen Erdstroms zu halten, was er jedoch nicht bestimmt ausdrückt. Für diese Annahme spricht die von ihm mitgetheilte Erfahrung, dafs die Erscheinungen bei Drahtleitungen unter der Erde ganz so wie bei denen über der Erde vorgehen; woraus er folgert, dafs der durch den Draht laufende Strom nicht von der Luftelectricität abstammen könne. Als wahrscheinliche Ursache desselben betrachtet er thermoelectrische Wirkungen, die durch die ungleiche Temperatur in der Erde hervorgebracht werden. Er sagt damit freilich nichts weiter, als dafs ihm die wahre Ursache noch unbekannt ist.

Auch de la Rive (1) erklärt die täglichen Schwankungen der Magnetnadel aus thermoelectrischen Wirkungen, die aber nach ihm in der Luft vor sich gehen. Man weifs, sagt er, dafs in beliebigen Körpern, die man am einen Ende erhitzt, am andern abkühlt, die positive Electricität von der warmen zur kalten Seite und die negative im um-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXV, 310; Phil. Mag. [3] XXXIV, 286; im Ausz. Arch. ph. nat. X, 297.

Hypothesen über die Ursachen der täglichen Variationen der Deklination.

gekehrten Sinne fortschreitet. Daraus folgt, dafs die untere warme Schicht einer Luftsäule beständig negativ, die obere positiv sein mufs. — Diese ohne die Stütze des experimentellen Beweises sicherlich sehr gewagte Folgerung als richtig vorausgesetzt, müssen sich überall in der Luft gleichzeitig beide Electricitäten erzeugen. Die untere negative wird fortwährend in den feuchten gut leitenden Boden abgeführt, während die obere positive sich in den oberen Luftschichten ausbreitet und daher, ganz so wie die Erfahrung lehrt, nach oben an Intensität zunimmt, bis sie theils durch Luftfeuchtigkeit, durch Schnee und Regen auf die Erde herabgeleitet wird, theils auf einem normalen, beständig vorhandenen Wege eine Ausgleichung findet. Unter diesem normalen Wege versteht de la Rive eine in den höheren luftverdünnten Regionen stattfindende electrische Strömung von dem Aequator gegen die Pole hin.

Das Dasein einer solchen Strömung läfst sich nun allerdings nicht bestreiten, auch ganz abgesehen von der vorstehenden auf keine bewährte Erfahrung begründeten Annahme. Denn da die in der Zone der Passate sich erhebende warme Luft ohne Zweifel Electricität enthält, was immerhin deren Ursprung sein mag, so mufs auch der zurückkehrende obere Passat- oder Polarstrom mehr oder weniger mit electrischer Materie erfüllt sein, die also mit dem Winde auf beiden Seiten des Aequators gegen die Pole getrieben wird. Da diese Electricität, so folgert de la Rive weiter, früher oder später durch feuchte Luftschichten, zumal in der kalten Polarzone, auf die Erde herabgeleitet wird, so mufs gleichsam ein electrischer Kreislauf entstehen, positiv vom Aequator gegen die Pole in den höheren Räumen der Atmosphäre und unter der Erdoberfläche gegen den Aequator zurückkehrend. Die wechselnde Stärke desselben vom Tage zur Nacht hält de la Rive für die Ursache der täglichen Schwankungen der Magnetnadel.

Hypothesen über die Ursachen der täglichen Variationen der Declination.

In den höchsten Schichten der Atmosphäre, zumal im Winter und im Polarkreise, ist die Luft mit kleinen darin schwebenden Eis- oder Schneetheilchen erfüllt, welche eine Art halbdurchsichtigen Nebels bilden. Durch diese Nebel von unvollkommener Leitfähigkeit strömen bei starker electrischer Anhäufung die beiden sich wechselseitig ausgleichenden Electricitäten unter Funkenbildung zu einander über, und beleuchten dabei die Eiskrystalle. Dies ist nach de la Rive der Ursprung des Nordscheins. Diese Ableitung des Nordlichtes aus der vom Aequator gegen die Pole strömenden Electricität, und aus electrischen Entladungen in den feinen Federwolken an derjenigen Grenze des Nordens, wo die Gewitter aufhören, ist übrigens nicht neu. Seitdem man das electrische Licht im luftverdünnten Raume kennt, wurde sie von mehreren Physikern geltend gemacht, wie von Bertholon de St. Lazare und selbst schon von Franklin (1).

Auf eine Aeufserung Morlet's (2), dafs diese Hypothese über die Entstehung des Nordlichtes grofse Wahrscheinlichkeit für sich haben würde, wenn durch directe Versuche ein Einflufs des Magnetismus auf das electrische Licht nachgewiesen werden könnte, hat de la Rive folgenden sehr bemerkenswerthen Versuch mitgetheilt (3).

Ein Eisenstab, über seine ganze Länge mit einziger Ausnahme der Endflächen mit Wachs dick umgeben, war zur Hälfte in eine Glaskugel hermetisch eingeschlossen. Ein Kupferring umfafste den Stab im Innern der Kugel über dem Wachs und so nahe wie möglich an der Glaswand. Ein Draht führte von diesem Ringe nach Aufsen. Nachdem die Luft ausgepumpt war, wurde der Draht mit dem einen Conductor einer Electrisirmaschine, das äufsere Ende des Eisenstabs leitend mit dem andern oder mit der Erde verbunden. Es entstand dann der gewöhnliche Strom der

(1) Gehler's phys. Wörterbuch. Neue Bearb. VII, 239, 240. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 65. — (3) Compt. rend. XXIX, 412; Instit. 1849, 329; Arch. ph. nat. XII, 222.

Electricität im luftverdünnten Raume. Wurde aber der Eisenstab mit dem Pole eines kräftigen Electromagneten berührt, so ging der electrische Lichtstrom nur von dem Rande der freien Eisenfläche aus, ordnete sich zu einem zusammenhängenden Ringe und rotirte um den Stab, rechts oder links, je nach der Richtung der Entladung und der entwickelten magnetischen Polarität. De la Rive bezieht diese Erscheinung auf die des Nordlichtes in der Umgebung der magnetischen Erdpole, welche er als scheinbare Mittelpuncte ähnlicher rotirender Lichtströme, nämlich des Nordlichtes ansieht.

Wärmeerregung durch Magnetismus.

Grove (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs durch abwechselndes Magnetisiren und Entmagnetisiren der Eisenstäbe Wärme erzeugt wird. Ein hufeisenförmiger Electromagnet wurde, um die von dem Drahtgewinde abstammende Wärmeentbindung auszuschliessen, bis zu den Polen in kaltes Wasser getaucht, sein über dem Wasser befindlicher Anker aber mit schlechten Leitern umgeben. Als nun ein unterbrochener Strom durch das Drahtgewinde lief, daher in dem Anker eine magnetische Vertheilung abwechselnd hervorgerufen wurde und wieder verschwand, stieg seine Temperatur um einige Grade, während die des Hufeisens unter dem Einflusse des kalten Wassers sich erniedrigte. Grove leitet diese Wärmeentwicklung von der Reibung der Eisentheilchen an einander ab, indem sie um die magnetische Richtung schwingen.

Hinsichtlich der Wirkung des Magnetismus auf die polarisirte Wärme vergl. S. 49.

Wirkung des Magnetismus auf das polarisirte Licht.

Bertin (2) theilt folgende Bemerkungen über die magnetische Polarisation des Lichtes mit: 1) Wenn Gläser durch Härtung, Erhitzung oder Druck soweit in ihrem molekula-

(1) Im Ausz. aus Procedings of the Royal Society, May, 1849, in Pogg. Ann. LXXVIII, 567; Arch. ph. nat. XI, 210. — (2) Compt. rend. XXVIII, 500; Instit. 1849, 123.

ren Zustande geändert sind, dafs im polarisirten Lichte lebhafte Farben auftreten, so erleiden die Farben unter dem Einflufs des Electromagneten keine Veränderung. 2) Die Polarisationsebene des Lichtes, welches im Innern der Fresnel'schen Parallelopipeda viermal total zurückgeworfen wurde, wird durch den Einflufs des Stromes nicht mehr geändert. Die einzige Wirkung des Stromes in diesem Falle ist eine Vermehrung oder Verminderung der theilweisen Depolarisation, welche das polarisirte Licht bei der totalen Reflexion erleidet. Theilt man von der Reflexionsebene aus den Kreis in 8 Octanten, so wirken die beiden entgegengesetzten Ströme bei 0°, 90°, 180°, 270° Azimut am Stärksten und in gleichem Sinne; bei 45°, 135°, 225°, 315° ist die Wirkung Null; bei 22°,5 und von da an in Oktanten weiter ist die Wirkung beider Ströme entgegengesetzt und die Differenz zugleich am Gröfsten.

Wirkung des Magnetismus auf das polarisirte Licht.

Diamagnetische Erscheinungen.

Die Untersuchungen über Diamagnetismus beschränkten sich in diesem Jahre fast ausschliefslich auf die, zuerst von Plücker (1) beobachteten, Erscheinungen, welche krystallisirte Körper zwischen den Magnetpolen darbieten.

Die wichtigste Entdeckung auf diesem Felde rührt von dem ebengenannten Physiker her und besteht in der Thatsache (2), dafs die optischen Axen der krystallisirten Körper nicht, wie Plücker zuvor glaubte, von den Polen immer abgestofsen werden, dafs vielmehr die der optisch negativen Krystalle abgestofsen, die der positiven angezogen werden (3). Man hat diefs bei den einaxigen Krystal-

(1) Jahresber. f. 1847 und 1848, 260 und 261. — (2) Phil. Mag. [3] XXXIV, 450; Pogg. Ann. LXXVII, 447; Sill. Am. J. [2] VII, 270; Instit. 1849, 272. Arch. ph. nat. XI,196; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 191 bis 193. — (3) Knoblauch u. Tyndall (Pogg. Ann. LXXIX, 233; Phil. Mag. [3] XXXVI, 178; Arch. ph. nat. XIII, 219) wollen zwar (1850) gefunden haben, dafs die optische Axe des Kalkspaths sich bald äquatorial bald axial stelle. Es ist indessen nicht unwahrscheinlich, dafs hierbei Nebenumstände mitwirkten, auf welche man noch nicht aufmerksam geworden ist.

Diamagnetische Erscheinungen.

len auf die Axe selbst, bei den zweiaxigen auf die Mittellinie, d. h. die den spitzen Winkel der optischen Axen halbirende Linie, zu beziehen. Sehr deutlich zeigt diese Erscheinung unter den positiven Krystallen der *Diopsid*, unter den negativen der *Cyanit* und *Topas*. Da die Mittellinie in diesen Krystallen einen Winkel α mit der Prismenaxe macht, so kann die letztere je nach der Aufhängung alle Lagen annehmen, welche in eine mit dem Winkel α um die Mittellinie beschriebene Kegelfläche fallen, während die Axe des Kegels bei dem positiven *Diopsid* axial, bei dem negativen *Cyanit* und *Topas* äquatorial gerichtet ist. — Der *Cyanit* richtet sich sogar unter dem Einflusse des Erdmagnetismus, und da er dabei immer das nämliche Ende nach Norden richtete, glaubte Plücker eine Polarität der optomagnetischen Kraft annehmen zu dürfen.

Bezüglich des magnetischen Verhaltens hat Plücker (1) folgende Krystalle untersucht :

I. Negative einaxige Krystalle.		II. Positive einaxige Krystalle.	
1. Magnetische.	2. Diamagnetische.	1. Magnetische.	2. Diamagnetische.
Turmalin.	Antimon.	Arsen.	Wismuth.
Beryll.	Kalkspath.	Eisenvitriol.	Quarz (schwach).
Dioptas.		Zinnstein.	
Arsenikblei.		Scapolith.	
Vesuvian.		Troostit.	

III. Negative einaxige Krystalle.		IV. Positive zweiaxige Krystalle.	
1. Magnetische.	2. Diamagnetische.	1. Magnetische.	2. Diamagnetische.
Rothes Blutlaugensalz.	Antimonglanz.	Cyanit.	Kupferglanz.
Staurolith.	Arragonit.	Augit.	Bournonit.
Glimmer.	Salpeter.	Hornblende.	Glaubersalz.
Diopsid.		Strahlstein.	Gyps.
Wolfram.			Topas.

Augit und der einaxige *magnetische Zinnstein* zeigten nach bestimmter Richtung magnetische Polarität, wie der *Cyanit*. Ein ganz eigenthümliches Verhalten boten Eisen-

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 427.

Diamagnetische Erscheinungen.

glanzkrystalle von Elba dar. Sie blieben in jeder Lage in Ruhe, in welcher sie einen Augenblick festgehalten worden waren, wie übrigens ihre Längendimension gegen die Pollinie gerichtet sein mochte. Plücker meint, diese Erscheinung beruhe auf einem bestimmten Grade magnetischer Coërcitivkraft, und wenn man diesen Grad bei einem Stückchen Stahl träfe, würde dieses sich gerade so verhalten, wie die Eisenglanzkrystalle.

Das Plücker'sche Gesetz, bezüglich der Richtung der optischen Axe im magnetischen Felde, hat ein erhöhtes Interesse und selbst gröfsere Sicherheit erhalten durch die sinnreiche Erklärung, welche Wiedemann ihm zu geben versucht hat. Er stützt sich dabei auf die von ihm gemachte Erfahrung (1), dafs Krystallplatten die Electricität in verschiedener Richtung ungleich gut leiten, ähnlich wie diefs Sénarmont für die Verbreitung der Wärme gefunden und wie es für die Verbreitung des Lichtes schon längst bekannt ist. — Eine Vergleichung der erwähnten mit den optischen Eigenschaften der Krystalle giebt das merkwürdige Resultat, dafs die Krystalle, welche die Electricität in Richtung der Hauptaxe in der nämlichen Zeit weiter fortpflanzen, als in jeder andern Richtung, zu den optisch negativen, alle übrigen (mit Ausnahme des Feldspaths?) zu den optisch positiven Krystallen gehören, so dafs also, wenn die wenigen untersuchten Krystalle schon zu diesem Schlusse berechtigen, die Electricität von den Krystallen in der nämlichen Richtung am Raschesten fortgeleitet wird, in welcher sich auch das Licht am Schnellsten verbreitet. — Wiedemann (2) folgert nun, dafs, wenn durch die Magnetpole Molecularströme in den Krystallen inducirt würden, es natürlich sei, anzunehmen, dafs der Krystall bei freier Bewegung im magnetischen Felde jedesmal so gerichtet würde, dafs die Ebene des leichtesten Durchgangs der

(1) Pogg. Ann. LXXVI, 404, vergl. diesen Bericht S. 190. — (2) Pogg. Ann. LXXVII, 534.

Diamagnetische Erscheinungen.

Molekularströme senkrecht auf der Magnetaxe, also äquatorial stände, so dafs dann die Molekularströme im Krystall und im Magneten parallel liefen.

Die Wismuthkrystalle wurden bekanntlich bis in die neueste Zeit dem tesseralen Systeme zugerechnet. Es hat indessen nicht blos G. Rose (1) nachgewiesen, dafs das künstlich krystallisirte Wismuth in Rhomboëdern krystallisirt, wenig vom Würfel verschieden, etwas verlängert in der Richtung der Hauptaxe, so dafs der Endkantenwinkel 87°40′ beträgt, sondern es hat auch Faraday (2), aufmerksam gemacht durch die unregelmäfsigen Erscheinungen, welche in Glasröhren gegossene Wismuthcylinder im magnetischen Felde darboten, gezeigt, dafs das magnetische Verhalten der Wismuthkrystalle die neuere krystallographische Bestimmung rechtfertigt. Die krystallographische Hauptaxe oder die zur besten Spaltungsfläche senkrecht stehende Linie zeigte stets das Bestreben sich axial zu stellen, selbst mit Ueberwindung der gewöhnlichen diamagnetischen Kraftäufserungen. Mit der gröfsten Kraft ging der Krystall oder eine Gruppe von gleichgerichteten Krystallen in diese Stellung über, wenn die krystallographische Hauptaxe, von Faraday Magnekrystallaxe genannt, frei horizontal schwingen konnte. Fiel die Axe dagegen in die Verlängerung des Aufhängefadens, so war die Krystallrichtkraft oder *Magnekrystallkraft* wirkungslos und die diamagnetischen Erscheinungen traten dann wieder in voller Reinheit auf. Die Krystalle werden übrigens unter allen Umständen so gut wie eine unkrystallinische Masse von jedem Pole einzeln abgestofsen. Die magnekrystallinische Richtkraft ist ganz verschwunden in einer verworrenen Masse kleiner Wismuthkrystalle oder in einer mit Wismuthpulver gefüllten Röhre; ebenso gelang es Faraday, diese Kraft zu neutralisiren dadurch, dafs

(1) Vergl. S. 14 dieses Berichts. — (2) Arch. ph. nat. X, 225; XII, 89, aus Phil. Trans. 1849, I; im Ausz. Instit. 1849, 52; Pogg. Ann. LXXVI, 144; Phil. Mag. [3] XXXIV, 75; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 185—189.

er drei Wismuthplättchen, in der Richtung der leichtesten Spaltbarkeit geschnitten, rechtwinklich an einander setzte.

Diamagnetische Erscheinungen.

Wenn man einem Wismuthkrystalle sphärische oder Würfelform giebt, um jede störende Wirkung des Diamagnetismus auszuschliefsen, so giebt die Magnekrystallkraft diesem Wismuthstück die Eigenschaft einer empfindlichen Nadel, welche sich überall im magnetischen Felde, selbst schwacher Hufeisenmagnete, parallel oder tangential zu der durch den Ort gehenden Magnetcurve oder Magnetkraftlinie stellt, und demnach zur Ausmittelung dieser Richtung dienen kann. Jedes Stückchen weiches Eisen, Draht, jeder kleine Magnet, der in die Nähe gebracht wird, ändert mit der Richtung der Magnetkraftlinie entsprechend auch die Lage der Magnekrystallaxe des Wismuthstückchens.

Faraday fand, dafs sich die magnekrystallinische Richtkraft, wie im Felde des Electromagneten und selbst ziemlich schwacher Hufeisenmagnete, so auch unter dem Einflufs einer electrischen Spirale allein bewährte, indem die krystallographische Hauptaxe des Krystalls sich immer der Axe der Spirale parallel richtete.

Um den Einflufs der Umgebung auf die magnekrystallinische Richtkraft des Wismuths zu erfahren, befestigte Faraday die Magnetpole in 2 Zoll Abstand, hing einen Wismuthkrystall in der Mitte des magnetischen Feldes auf, und beobachtete seine Gleichgewichtslage und Schwingungszahl. Er brachte alsdann Wismuthblöcke von 2 Quadratzoll Grundfläche und ¾ Zoll Dicke zwischen die Pole und den Krystall, ohne jedoch einen Einflufs auf letzteren wahrnehmen zu können. Wurde der Krystall zwischen den Polen des Hufeisenmagneten in Wasser aufgehangen, so nahm er dieselbe Lage ein, wie in der Luft, und es waren eben so viele Umdrehungen des Fadens erforderlich, um den Krystall im Wasser aus der axialen in eine diametrale Richtung überzuführen, als für die gleiche Veränderung in der Luft nöthig gewesen waren. — Ganz ebenso verhielt sich der Krystall in einer Eisenvitriollösung.

Diamagnetische Erscheinungen.

Plücker (1) glaubt aus seinen Versuchen mit Wismuthplättchen schliefsen zu dürfen, dafs aufser der magnekrystallinischen Hauptaxe noch eine zweite derartige Axe, senkrecht zu einer zweiten, weniger vollkommenen Spaltungsrichtung vorhanden sei. Die Platten zeigten auf der vollkommenen Spaltungsfläche drei Systeme paralleler Streifen, die sich unter Winkeln von 120° durchsetzten. Eins dieser Systeme war besonders vorherrschend und strebte im magnetischen Felde stets die äquatoriale Lage einzunehmen, wenn die Hauptaxe vertical nach der Verlängerung des Aufhängefadens gerichtet war.

Das *Antimon*, welches ebenfalls im hexagonalen Systeme krystallisirt, dessen Endkantenwinkel nach Rose = 87°35′, verhält sich ebenfalls magnekrystallinisch. Nach Faraday soll sich die auf der besten Spaltungsebene senkrechte Axe, wie beim Wismuth, axial, nach Plücker (2), welcher übrigens alle vorherbeschriebenen Versuche Faraday's bestätigt fand, äquatorial stellen.

Faraday fand, dafs bei dem Antimon, aufser den gedachten, noch besondere Erscheinungen eintraten, welche er folgendermafsen beschreibt. Wenn die Magnekrystallaxe horizontal gerichtet war, nahm der Krystall bei Entwickelung der magnetischen Kraft langsam Richtung an, als wenn er sich in einem widerstehenden Mittel bewegte. Entfernte man ihn aus dieser Lage, so kehrte er dahin zurück und hielt ein, ohne zu oscilliren. Trat auch bisweilen noch eine geringe Oscillation ein, so war doch die Bewegung nicht so frei, wie bei dem Wismuth. — Hing die Magnekrystallaxe vertical, so dafs sich die Richtkraft nicht äufsern konnte, so hielt der Krystall bei Hervorrufung der magnetischen Kraft plötzlich in seiner Bewegung ein, und wenn in diesem Falle seine Längenrichtung weder axial noch äquatorial stand, so trat bei Unter-

(1) Pogg. Ann. LXXVI, 576; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 190. — (2) Ebendaselbst.

Diamagnetische Erscheinungen.

brechung des electrischen Stromes jedesmal eine rückgängige Bewegung ein. Am Auffallendsten war dieselbe, wenn die Längenrichtung des Krystalls mit der Magnetaxe einen Winkel von 45° bildete. — Faraday sucht die Ursache dieser Erscheinungen in Inductionsströmen, welche im Antimon gerade so hervorgerufen werden, wie im Kupfer und andern Metallen, wenn diese unter dem Einflusse des Magnetismus stehen. Da diese Ströme nur in einer continuirlichen Masse von einer gewissen Dicke entstehen können, sind undichte Krystallgruppen und ganz dünne Spaltungsplättchen, wenn sie horizontal aufgehangen werden, fast frei davon. Schwache Hufeisenmagnete vermögen kaum eine Spur solcher Ströme zu erregen, daher sie zur Untersuchung der magnekrystallinischen Erscheinungen am Antimon vorzüglich geeignet sind. Faraday (1) entdeckte magnekrystallinische Richtkraft aufserdem am Arsen, Iridium, Osmium, Titan, Tellur, Eisenvitriol und schwefels. Nickeloxydul; dagegen erhielt er keine Anzeige dieser Kraft am Zink, Kupfer, Zinn, Blei, Gold, Diamant, Steinsalz, Flufsspath, Boracit, Kupferoxydul, Zinnoxyd, Zinnober und Bleiglanz.

Da die Magnekrystallaxe beim Eisenvitriol senkrecht zur Prismenaxe liegt, so boten diese Krystalle ein für den ersten Anschein sonderbares Verhalten dar. Wenn ein solches Prisma anfangs im magnetischen Felde schief gerichtet war, so wich es, wenn der Strom geschlossen wurde, scheinbar von den Magnetpolen zurück. Die Magnekrystallkraft überwand hier die magnetische Kraft der Masse. — Ein Wismuthkrystall, dessen Magnekrystallaxe mit seiner Längendimension zusammenfällt, bietet unter ähnlichen Umständen die entgegengesetzte Anomalie dar; er scheint sich, seiner diamagnetischen Natur entgegen, den Polen zu nähern.

Faraday (2) hatte zwar vermuthet, dafs der Magnetismus, welcher dem ausgebildeten Krystalle Richtung ertheilt,

(1) Pogg. Ann. LXXVI, 146. — (2) Phil. Trans. 1849, I; Arch. ph. nat. XII, 109.

Diamagnetische Erscheinungen.

auch die sich zum Krystall lagernden Moleküle so richten würde, dafs die Hauptaxe des Rhomboëders in die axiale Lage käme. Plücker (1) und Wiedemann (2) haben jedoch diese Ansicht zuerst durch das Experiment bestätigt. Plücker liefs geschmolzenes Wismuth zwischen den Halbankern des Electromagneten in einer Porzellanschale oder in einem ausgehöhlten Kohlenstücke erkalten, zeichnete auf die erstarrte Masse eine Linie in der Richtung der Magnetaxe und hing sie dann an einem Seidenfaden in der Lage auf, in welcher sie erstarrt war. Die gezogene Linie nahm nach einigen Oscillationen immer die axiale Richtung an.

E. Becquerel (3) hat die Intensität, mit welcher ein Magnetpol auf Körper von verschiedener Masse, aber gleicher Form wirkt, nach dem Princip der Drehwage, also durch die Torsion des Aufhängefadens, gemessen. Die Intensitäten blieben bei wechselnder Kraft des Stromes unter sich proportional. Die Bemerkungen bezüglich des Einflusses der Umgebung und der magnetischen Kraft der Gase bieten vorerst nichts Neues, wir müssen uns jedoch ausführlichere Mittheilung und ein Urtheil bis zur Besprechung der vollständigeren Publikation der Arbeit vorbehalten. Nur auf einen Punkt wollen wir jetzt schon aufmerksam machen. Becquerel stellt den Satz auf: *jeder Körper wird durch den Magnetpol angezogen* mit dem Unterschiede der Kraft, welche auf ihn und auf das umgebende Mittel wirkt. Da nun Wismuth, Schwefel, Phosphor u. a. im leeren Raum immer noch äquatoriale Richtung einzunehmen streben, so ist Becquerel, um die Annahme des Diamagnetismus zu umgehen, zu der Folgerung genöthigt, in welcher er auch durchaus Nichts Ungereimtes erblickt, dafs der den leeren Raum erfüllende unwägbare Aether stärker vom Magnetpole angezogen werde als jene Substanzen.

(1) Pogg. Ann. LXXVI, 582. — (2) Pogg. Ann. LXXVII, 536. — (3) Compt. rend. XXVIII, 623; Arch. ph. nat. XI, 212; Instit. 1849, 161; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXII, 197; ausführlicher (1850) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 283.

Diamagnetische Erscheinungen.

Plücker (1) hat dagegen, die beiden entgegengesetzten Wirkungen des Magnetismus und Diamagnetismus festhaltend, gezeigt, wie alle Erscheinungen, welche die verschiedensten Körper in verschiedenen Mitteln unter dem Einflusse eines Magnetpoles darbieten, aus dem gehörig erweiterten Archimedischen Principe einfach zu erklären sind. — Denkt man sich einen Körper in eine Flüssigkeit getaucht, in deren Nähe sich ein Magnetpol befindet, so kann man die Wirkung desselben so ausdrücken : Die Anziehung eines magnetischen Körpers, der in eine magnetische oder diamagnetische Flüssigkeit eingetaucht wird, nimmt gerade so viel ab oder zu, als die magnetische Anziehung oder diamagnetische Abstofsung der aus der Stelle getriebenen Flüssigkeit vor dem Eintauchen betrug. Die Abstofsung eines in die nämliche Flüssigkeit eingetauchten diamagnetischen Körpers nimmt umgekehrt gerade so viel zu oder ab, als die magnetische Anziehung oder diamagnetische Abstofsung der aus der Stelle getriebenen Flüssigkeit betrug.

Wenn demnach der eingetauchte Körper sowohl als die Flüssigkeit beide magnetisch, oder beide diamagnetisch sind, die Flüssigkeit aber jedesmal stärker, so wird der magnetische Körper abgestofsen, der diamagnetische angezogen.

Wirkt ein Magnet von Unten, so wird eine magnetische Flüssigkeit scheinbar schwerer, eine diamagnetische leichter; das Umgekehrte findet statt, wenn der Magnet von Oben wirkt. — Läfst man eine mit Quecksilber gefüllte Glaskugel mit enger Röhre aräometerartig in eine Eisenchlorid- oder Eisenvitriollösung tauchen, so steigt oder sinkt der Apparat, je nachdem ein Magnetpol von Unten oder von Oben genähert wird. Diese Erscheinung ist eine Folge der veränderten Schwere der Flüssigkeit, da der Apparat selbst nur äufserst schwach von dem Magneten afficirt wird. Befindet sich die Aräometerkugel und die Flüssigkeit zwischen den beiden Magnetpolen, so wird erstere von der Mitte nach

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 578; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXII, 199.

Diamagnetische Erscheinungen.

dem näheren Pole getrieben, wenn die Flüssigkeit magnetisch ist, dagegen nach der Mitte, wenn sie diamagnetisch ist.

Plücker theilt hier auch einige Messungen mit, welche den Einfluſs des umgebenden Mediums zeigen und die ungleiche Abnahme der magnetischen und diamagnetischen Kraft bei Verminderung der Stromstärke auf's Neue darthun sollen. Eine Wismuthkugel von 10 bis 12^{mm} Durchm. erlitt die folgenden Abstoſsungen in Milligrm. ausgedrückt :

	8 Tröge.	4 Tröge.
in Luft	785	—
in Wasser	745	490
in Eisenchloridlösung	885	1050

F. Reich (1) zeigt an, die bereits im vorjährigen Berichte (S. 259) mitgetheilte Thatsache, daſs bei gleichzeitiger Annäherung eines magnetischen Nord- und Südpoles an eine Wismuthkugel nur noch der Unterschied der Wirkungen beider Pole wahrgenommen wird, durch Versuche in gröſserem Maſsstabe bestätigt gefunden zu haben.

W. Thomson (2) stellt bezüglich des Gleichgewichtes magnetischer und diamagnetischer Körper von beliebiger Form unter Einfluſs des Erdmagnetismus einige Sätze auf, auf welche wir hier nicht näher eingehen, da die Art der Herleitung bis jetzt nicht näher bekannt geworden ist.

Ward (3) hat Beobachtungen über die Bewegungen der Metalle unter dem Einfluſs magnetischer Kräfte mitgetheilt, sowie seine Ansichten hinsichtlich der Theorie der electrischen Inductionsströme, welche man zur Erklärung der diamagnetischen Erscheinungen annehmen muſs.

Electricität. Theorie derselben.

Maas in Namur (4) hat eine kritische Prüfung der gegenwärtigen Vorstellungen über das electrische Fluidum unternommen, worin er darzuthun sucht, daſs die Theorie zweier electrischer Flüssigkeiten, welche man gewöhnlich den electrischen Erscheinungen zu Grunde legt, unnatür-

(1) J. pr. Chem. XLIX, 193. — (2) Report of the Br. Ass. f. 1848; Not. and Abstr. 8; Instit. 1849, 63. — (3) Instit. 1849, 406. — (4) Instit. 1849, 132.

lich sei und sich nicht einmal ganz den Erscheinungen anschmiege. Was nun diesen letzteren Theil seiner Beweisführung betrifft, so ist diese unglücklich ausgefallen, wie Maas nach etwas tieferen electrischen Studien und nachdem er sich zumal mit P. Riefs Arbeiten über statische Electricität vertrauter gemacht haben wird, wohl selbst zugeben dürfte. Bis dahin glauben wir ein näheres Eingehen auf den ersten Theil unterlassen zu können.

Theorie der Electricität.

Electrometrie.

Jeder electrisirte Körper verliert fortwährend Electricität durch Zerstreuung in die Luft, und dieser Verlust beträgt, wie Coulomb zuerst gezeigt hat, bei gleichbleibender Luftbeschaffenheit für gleiche Zeittheilchen einen unveränderlichen Bruchtheil der in jedem Zeittheilchen vorhandenen Electricitätsmenge. Oder anders ausgedrückt: der Electricitätsverlust in der Zeiteinheit verhält sich wie die electrische Dichtigkeit.

In einer schon im vorigen Jahresberichte (S. 268) angeführten Abhandlung hat Riefs den Beweis geführt, dafs scheinbare Abweichungen von diesem Gesetze, welche bei Versuchen mit der Drehwage eintreten können, hauptsächlich daher rühren, dafs in Folge der vertheilenden Einwirkung der electrischen Prüfungskugel und der Kugel des Wagebalkens auf die Glaswände der Drehwage theils eine wirkliche, theils eine scheinbare Verminderung des Electricitätsverlustes statt hat, in der Art, dafs derselbe, und zwar am auffallendsten bei den stärkeren Ladungen, geringer gefunden wird, als das Coulomb'sche Gesetz verlangt. Riefs empfiehlt daher Torsionswagen von nicht zu geringen Dimensionen, in welchen die Kugel des Wagebalkens nicht unter 1¼ Zoll von der Glaswand entfernt steht. Auch räth er defshalb, die Kugel in allen Fällen nahe gleichstark und nicht zu stark zu electrisiren (1).

Matteucci, der diese wichtige, obschon bereits im Jahre 1847 veröffentlichte, Arbeit nicht gekannt zu haben

(1) Pogg. Ann. LXXI, 369.

Electrometrie.

scheint, wurde durch Versuche mit der Drehwage zu dem Schlusse verleitet, dafs der Electricitätsverlust der Körper weder in trockner (1), noch in feuchter (2) Luft der Dichtigkeit proportional sei, und dafs das von Coulomb gegebene Gesetz nur für Luft von mittlerem Feuchtigkeitsgehalte sich bestätige. Nach ihm wäre der Verlust innerhalb gewisser Grenzen in trockner Luft constant und nur der Zeit proportional, d. h. er betrüge für gleiche Zeiten bei jeder electrischen Anhäufung gleichviel. Als Bruchtheil der vorhandenen Electricitätsmenge betrachtet, würde also der Nenner dieses Bruches immer kleiner werden (d. h. der Verlust wachsen), je mehr Electricität bereits fortgegangen ist.

Matteucci (3) hat auch eine Arbeit über die Ausbreitung der Electricität in festen Nichtleitern veröffentlicht, die zwar ziemlich umfangreich aber in hohem Grade unvollendet ist, und darum nur geringes Interesse bietet. Mit dem, was andere Physiker vor ihm geleistet haben, scheint Matteucci ganz unbekannt zu sein. — Die von ihm gebrauchte Drehwage ist ausführlich beschrieben. Sie besitzt die Bequemlichkeit eines verschliefsbaren Zuganges von unten.

Leitfähigkeit der Krystalle nach verschiedenen Richtungen.

Bei einigen krystallinischen Körpern, die zu den schlechten Leitern gehören, hat man eine ungleiche Leitfähigkeit nach verschiedenen Richtungen wahrzunehmen geglaubt. Um eine solche Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Richtung, wo sie überhaupt statt findet, zu entdecken, ist von G. Wiedemann (4) das folgende sinnreiche Verfahren angewendet worden. Bestreut man eine Glas- oder Harzfläche mit einem feinen schlechtleitenden Pulver, wie Lycopodium, Mennige u. dgl., be-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 385; Compt. rend. XXVIII, 508; Instit. 1849, 154; Arch. ph. nat. XI, 43. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 421; Compt. rend. XXIX, 305; Arch. ph. nat. XII, 232. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 133. — (4) Pogg. Ann. LXXVI, 404; Arch. ph. nat. XII, 46; Ann. ch. phys. [3] XXIX, 229.

Leitfähigkeit der Krystalle nach verschiedenen Richtungen.

festigt sodann senkrecht auf derselben mit einem geeigneten Halter eine isolirte feine Spitze, etwa eine Nähnadel, und theilt durch Annäherung des Knopfes einer mit positiver Electricität geladenen Leidner Flasche derselben Electricität mit, so entfernt sich das Pulver von der electrisirten Spitze nach allen Richtungen hin gleichförmig, in Folge der überallhin gleichen electrischen Abstofsung. Durch die entblöfste Fläche wird eine in ihren Umgrenzungen sehr nahe kreisförmige, von Strahlen durchzogene Figur gebildet, welche die gröfste Aehnlichkeit mit den bekannten Lichtenberg'schen Figuren hat, die durch Bestreuen einer, an einem Punct positiv electrisirten, Harzplatte erhalten werden. Die Erscheinung gelingt nur mit positiver Electricität. Bei Anwendung der negativen entstanden nur sehr kleine undeutlich begrenzte Figuren. Wendet man statt des Glases die Fläche eines Krystalles, etwa ein Gypsblättchen an, so sieht man deutlich, wie sich das Pulver nicht mehr nach allen Dimensionen hin gleichförmig, sondern am meisten nach zweien einander entgegengesetzten Richtungen und am wenigsten nach der auf dieser senkrecht stehenden Linie, von der electrischen Spitze entfernt. Die auf dem Gypsblättchen hierdurch blofsgelegte Fläche ist annähernd eine Ellipse, deren gröfste Axe mit der Hauptaxe des Krystalles einen rechten Winkel bildet. Die Leitfähigkeit des krystallisirten Gypses ist also in der Richtung seiner krystallographischen Hauptaxe am kleinsten, und erreicht senkrecht auf diese Richtung ihren gröfsten Werth. Ein ähnliches Verhalten wie der Gyps zeigten Schwerspath, Cölestin und einige andere Krystalle, welche in Beziehung auf den ungewöhnlich gebrochenen Lichtstrahl zu den optisch positiven gehören; während bei andern, wie Kalkspath, Arragonit, Turmalin, Apatit, die zu den optisch negativen zählen, die Längsrichtung der electrischen Figur, mithin die Richtung der gröfsten Leitfähigkeit, der Hauptaxe parallel lief. Alaun, Flufsspath und andere Krystalle des regulären Systems ver-

Leitfähigkeit der Krystalle nach verschiedenen Richtungen.

hielten sich wie Glas; d. h. die auf ihrer Oberfläche gebildete electrische Figur war kreisrund.

Wenn, wie sich aus diesen Versuchen ergiebt, die Electricität in der Masse eines krystallinischen Körpers nach verschiedenen Richtungen eine ungleiche Leitfähigkeit besitzt, so stand zu erwarten, dafs die Ebenen der in den Krystallen durch einen Magnet inducirten Molekularströme vorzugsweise der Längsrichtung der vorerwähnten electrischen Figuren parallel liegen müssen; dafs demnach ein zwischen den Polen eines Magneten frei aufgehängter Krystall immer eine solche Lage annehmen müsse, in welcher die Längsrichtung, d. h. die Richtung des geringsten Leitungswiderstandes, die äquatoriale Stellung erhält. Diese Schlüsse fanden sowohl durch Versuche, die Wiedemann selbst angestellt hat (1), als auch durch gleichzeitige von Plücker (2) die vollkommenste Bestätigung; denn beide haben gefunden, dafs die optische Axe bei optisch positiven Krystallen angezogen, bei optisch negativen hingegen abgestofsen wird. Dieser von Plücker zwar zuerst bekannt gemachte, aber nicht erklärte Gegensatz beruht also darauf, dafs die Electricität bei der einen Klasse von Krystallen am besten in der Richtung senkrecht gegen die Hauptaxe, bei der andern am besten gleichlaufend mit der Axe geleitet wird.

Die erste der beiden vorerwähnten Abhandlungen Wiedemann's ist im Märzhefte des Jahrgangs 1849 von Poggendorff's Annalen erschienen. Am 17. December, also acht Monate später, legte Sénarmont (3) der Pariser Academie der Wissenschaften eine Reihe ähnlicher, in ähnlicher Weise ausgeführter (4) und auch in den Resul-

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 534. — (2) Vergl. S. 179 dieses Berichts. — (3) Compt. rend. XXIX, 750. — (4) Er leimte auf die Krystallfläche ein Zinnblättchen, worin eine genaue kreisförmige Oeffnung angebracht war. Mit Hülfe einer feinen Spitze leitete er dann die Electricität einer Flasche oder des Conductors der Maschine in die Mitte der freigebliebenen Stelle. Wurde der Versuch im Dunkeln und in einem luftverdünnten

taten übereinstimmender Versuche vor, ohne der früheren und vollendeteren Arbeit nur mit einem Worte zu geden ken. Man darf annehmen, dafs diese ihm selbst noch unbekannt war, ohne darum zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dafs es eben so lang daure, bis der Inhalt von Poggendorff's Annalen den Pariser Academikern zugänglich wird (1).

Luftelectricität.

In einer Schrift *sur le climat de la Belgique* giebt Quetelet eine Reihe sehr bemerkenswerther Beobachtungen über die Luftelectricität (2), wonach, wenn man von einem Orte ausgeht, der nirgends durch benachbarte höhere Punkte beherrscht ist, die Intensität der Luftelectricität mit der Höhe der Schicht in geradem Verhältnisse steht, und zwar bei zunehmender Höhe so rasch zunimmt, dafs, wie früher schon Peltier (3) beobachtet hat, Höhenunterschiede von wenigen Fufsen schon merkliche Unterschiede in der Intensität herbeiführen. Dieses Verhalten gilt jedoch bis jetzt nur innerhalb sehr enger Erfahrungsgrenzen.

Ferner hat Quetelet aus dem Mittel 4-bis 5jähriger Beobachtungen das Resultat gezogen, dafs in Brüssel die Luftelectricität im Januar das Maximum ihrer Intensität erreicht, von da ab bis zum Juni, der Zeit des Minimums, fortwährend abnimmt, und dann bis Ende des Jahres allmälig wieder sich vermehrt. Die Monate März und November entsprechen der mittleren Electricitätsmenge des Jahrs. Mit Ausnahme der Monate Juni und Juli, wo sich

Raum angestellt, so zeigte sich dann während der Entladung bei gleichartigen Körpern und bei Krystallen des regelmäfsigen Systems ein leuchtender Kreis, bei andern Krystallen aber eine mehr oder weniger deutlich ausgesprochene Lichtlinie, aus deren Lage Sénarmont die Richtung des leichtesten Uebergangs beurtheilte. — (1) Sénarmont's Abhandlung ist seitdem in den Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 257 (Märzheft 1850) abgedruckt worden, und bei dieser Gelegenheit endlich der ersten Wiedemann'schen Arbeit Erwähnung geschehen. — (2) Auszugsweise in Arch. ph. nat. XI, 177. — (3) Recherches sur la cause des phénomènes électriques de l'atmosphère et sur les moyens d'en recueillir la manifestation. Paris 1842.

Luftelectricität. die Electricitätsmenge bei jeder Witterung so ziemlich gleich zeigte, betrug dieselbe an heiteren Tagen mehr als bei mit Wolken bedecktem Himmel, und dieser Unterschied wächst gegen den Januar hin. Die mittlere Anhäufung der Luftelectricität zur Zeit des Maximums war das 13fache von der des Minimums. Wenn man aber nur die heiteren Tage vergleicht, so ist der Unterschied an einem heiteren Tage im Januar gegen einen heiteren Tag im Juni durchschnittlich noch weit gröfser. — Die täglichen Veränderungen zeigten, so wie man auch anderwärts gefunden hat, zwei tägliche Maxima und Minima; die ersteren Morgens und Abends, die letzteren Nachmittags und in der Nacht. Die Anhäufung gegen 11 Uhr Vormittags entsprach dem Mittel des Tages. Negative Electricität wurde nur höchst selten, an (einigen) trüben Tagen gefunden.

Quetelet empfiehlt zum Studium der electrischen Beschaffenheit der Luft das von Peltier angewendete und in seiner Schrift beschriebene Goldblattelectroscop, so wie dessen Electrometer mit wagerecht schwingender Nadel. Das Galvanometer mit langem Multiplicatordraht ist nach Quetelet nur wenig empfindlich für die Luftelectricität.

Birt (1) hat auf dem Observatorium zu Kew unter 15170 Beobachtungen atmosphärischer Electricität, die während 5 Jahren angestellt wurden, nur 665 Mal negative Electricität gefunden. Er folgert aus dreijährigen Beobachtungen, dafs die electrische Spannung der Luft um 2 Uhr Morgens ihr Minimum hat, dann bis gegen 6 Uhr langsam, ungleich rascher (sogar ums Doppelte) bis um 8 Uhr und wieder allmäliger bis 10 Uhr steigt, wo das Maximum des Morgens erreicht ist. Dann allmäliges Sinken bis 4 Uhr Abends, wo jedoch die Spannung immer noch höher bleibt als 8 Uhr Morgens. Dies ist das zweite Minimum. Rasches Anwachsen bis 8 Uhr Abends und zweites Maximum um 10 Uhr, welches das von Morgens

(1) Instit. 1849, 311; Arch. ph. nat. XII, 224.

10 Uhr übertrifft. Hierauf sehr rasche Abnahme bis Mitternacht, von welcher Zeit an bis 2 Uhr die Spannung sich noch wenig verringert.

Wirkung des Blitzes.

Durch die Wirkung des Blitzes werden Bäume, insbesondere Eichen und Buchen nicht selten gespalten und zersplittert. Ch. Martins (1) versucht diese Erscheinung aus einer durch die electrische Entladung plötzlich entwickelten Dampfmasse zu erklären. Zur Begründung dieser Annahme führt er an, dafs man unmittelbar nach dem Blitzschlage an dem gespaltenen Baume gewöhnlich eine grofse Dampfmasse aufsteigen sehe, und dafs die Splitter, unmittelbar nachher betrachtet, vollkommen ausgetrocknet seien.

Seitenentladung der electrischen Batterie.

Man hat bisher geglaubt, dafs Seitenentladungen der electrischen Batterie nur bei unvollkommener directer Ableitung des Entladungsstroms eintreten könnten. Riefs (2) hat aber jetzt nachgewiesen, dafs diese Bedingung zur Hervorbringung der Seitenentladung keineswegs erforderlich ist.

Der Schliefsungsbogen erhielt durch feste Verbindung seiner einzelnen Stücke eine vollkommene Ableitung zur Erde. Ein Theil desselben wurde gerade ausgespannt, und winkelrecht an einem Puncte desselben ein Drahtstück (der Ast) angesetzt. In der Verlängerung desselben, von ihm jedoch durch eine Luftschicht getrennt, wurde ein Seitendraht isolirt befestigt. Dieser letztere konnte in Verbindung mit einem Electrometer stehen. Waren Ast und Seitendraht leitend verbunden, so zeigte das Zucken der Goldblättchen des Electrometers eine vorübergehende Spannung, so oft die Entladung der Batterie erfolgte. Waren beide Drahtstücke, nämlich Ast und Seitendraht, durch die Kugeln eines Funkenmikrometers getrennt, so

(1) Instit. 1849, 5; Arch. ph. nat. X, 44. — (2) Berl. Acad. Ber. 1849, 46; Pogg. Ann. LXXVI, 466; Instit. 1849, 230; Arch. ph. nat. XI, 304.

Seitenentladung der electrischen Batterie.

erschien zwischen beiden Kugeln ein Funke, so oft eine hinlänglich grofse Electricitätsmenge durch den Schliefsungsbogen entladen wurde. Das Electrometer zeigte sich nachher mit derselben Electricität behaftet, womit die innere Belegung der Batterie geladen worden war. Die dadurch bewirkte Divergenz der Goldblättchen stand jedoch in keiner bestimmten Abhängigkeit zur Ladung der Batterie, weil die auf den Seitendraht übergegangene Electricität bei hinlänglich grofser Intensität nach vollendeter Entladung der Batterie gröfstentheils auf den Ast zurückspringt. D. h. zwischen den beiden Kugeln des Funkenmikrometers entsteht bei starken Entladungen und geringem Abstande der Kugeln ein doppelter Funke.

Aus dem gröfsten Abstande beider Kugeln von einander, wobei für eine gegebene Ladung der Batterie der Seitenfunke sich noch bildete, hat Riefs das Gesetz abgeleitet : dafs *die Schlagweite der Seitenentladung dem Quadrate der Dichtigkeit der in der Batterie angehäuften Electricität proportional ist* (1). Sie zeigt sich für gleiche Dichtigkeit der Ladung um so stärker, je kürzer das Stück des Schliefsungsdrahtes war, das zwischen dem Uebergangspunkte der Seitenentladung und dem Innern der Batterie lag. Auch hatte die Verlängerung des Seitendrahtes einigen, jedoch sehr begränzten Einflufs auf die Erscheinung. Wurde der Leitungswiderstand des Schliefsungsbogens vergröfsert, wodurch bekanntlich der Entladungsstrom an Stärke abnimmt, so verstärkte sich umgekehrt die Seitenentladung. Aus diesen Thatsachen geht hervor, dafs die Seitenentladung eine Influenzerscheinung ist, bewirkt durch den Ueberschufs der Electricitätsmenge der inneren Belegung über die äufsere der Batterie. Durch diesen Ueberschufs wird während der Entladung der Schliefsungsbogen einen Augenblick mit freier Electricität an seiner Oberfläche beladen, und vermag

(1) Zu vergleichen: Schlagweite ruhender Electricität, in Pogg. Ann. XL, 321; LIII, 1; LXXIII, 379.

so einen vertheilenden Einfluſs auf seine Umgebung zu äuſsern.

Seitenentladung der electrischen Batterie.

Eine interessante Folgerung aus diesem Verhalten ergiebt sich bei der Entladung einer Batterie durch einen verzweigten Schlieſsungsdraht. Ist nämlich der eine Zweig durch eine Luftschicht unterbrochen, so sollte nach den gewöhnlichen Gesetzen die Entladung nur durch den andern erfolgen können. Bei hinlänglich starker Ladung ist dieſs aber nicht der Fall, sondern es erscheint in der Unterbrechungsstelle ein Funke, und die Entladung findet dann durch beide Zweige statt. Dieser Funke gehört der Seitenentladung an, und die theilweise Entladung des Hauptstroms durch den unterbrochnen Zweig erfolgt vermöge des einmal begonnenen Uebergangs. Mit dem Auftreten des Funkens ist nämlich die Beschaffenheit der Luft verändert worden. Sie hat sich verdünnt, und ist mit leitenden, von den Kugeln abgerissenen Theilchen erfüllt worden (1).

Aus seinen Versuchen über die Entladung par cascade (2) hat Dove gefolgert, daſs die Entladungszeit der Anzahl stufenweise verbundener Flaschen umgekehrt proportional sein müsse. Die Schlagweite beim Uebergange der Electricitäten von einer Flasche zur andern fand er dem Quadrate der Anzahl Flaschen proportional. Rieſs hat nun den innern Zusammenhang dieser beiden Erfahrungssätze erklärt, und dadurch die Richtigkeit der von Dove gezogenen Folgerung bewiesen (3). Geht man nämlich von dem an sich wahrscheinlichen und durch alle neueren Erfahrungen gerechtfertigten Satze aus, daſs die Geschwindigkeit der strömenden Electricität ihrer Dichtigkeit proportional sei, so läſst sich das von Rieſs für die Schlagweite einer bewegten Electricitätsmenge aufgefundene Ge-

(1) Pogg. Ann. LIII, 14; auch Ann. of Electr. III, 507; vergl. Jahresber. für 1847 und 1848, 312. — (2) Jahresber. für 1847 und 1848, 273. — (3) Pogg. Ann. LXXVI, 482.

setz auch so ausdrücken : Diese Schlagweite verhält sich wie das Quadrat der Geschwindigkeit. — Nimmt demnach die Geschwindigkeit der Entladung par cascade mit der Anzahl der Batterie-Flaschen verhältnifsmäfsig zu, so mufste sich auch die Schlagweite ganz so ergeben, wie sie von Dove wirklich beobachtet worden ist.

Vorgänge bei Entladung der Flaschen-Batterie.

In einer Abhandlung über den Mechanismus der electrischen Entladung hat Riefs eine Darstellung des, hauptsächlich durch seine Forschungen erst genauer bekannt gewordenen, Vorganges der Entladung gegeben, ohne jedoch neue Thatsachen mitzutheilen (1).

Knochenhauer hat im verflossenen Jahre die folgenden, zum Auszuge ungeeigneten Abhandlungen bekannt gemacht :

Ueber die Veränderungen, welche der Entladungsstrom einer electrischen Batterie erleidet, wenn mit dem Schliefsungsdrahte eine zweite Batterie in Verbindung gesetzt wird (2).

Ueber den Widerstand der Luft am Schliefsungsbogen der Batterie (3).

Ueber Seitenentladungen am Schliefsungsbogen der Batterie (4).

Electroscopisches Verhalten der galvanischen Kette.

Dem Ohm'schen Gesetze der strömenden Electricität liegt, wie bekannt, die Vorstellung zu Grunde, dafs die electromotorische Kraft oder die bewegende Kraft des electrischen Stromes wesentlich nichts anderes sei als eine electrische Spannung, hervorgebracht durch einen bestimmten und bleibenden Unterschied in der Dichtigkeit der an den Berührungspunkten zweier ungleichartigen Körper entwickelten freien Electricitäten. In der offnen electrischen Kette, deren eines Ende abgeleitet ist, findet man, von diesem Ende ausgehend, eine mit der Anzahl der Paare in geradem Verhältnisse zunehmende electrische Dichtigkeit.

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 433. — (2) Wien. Acad. Ber. 4. Heft, 10. — (3) Pogg. Ann. LXXVIII, 42. — (4) Pogg. Ann. LXXVIII, 54.

Electroscopisches Verhalten der galvanischen Kette.

Der hieraus sich ergebende electrische Unterschied soll nun in der geschlossenen Kette nicht verschwinden, sondern sich durch ihre ganze Länge so vertheilen, daſs in jedem Querschnitte derselben, verhältniſsmäſsig zu dessen reducirtem Leitungswiderstande, gerade die erforderliche electrische Spannung vorhanden ist, um durch alle Querschnitte gleichzeitig gleiche Electricitätsmengen in Bewegung setzen zu können. Kennt man demnach den Widerstand zwischen zweien beliebig gewählten Querschnitten so wie den gesammten Leitungswiderstand der geschlossenen Kette, so läſst sich aus dem Dichtigkeits-Unterschiede innerhalb der Gränzen des gewählten Längenstücks der der ganzen Kette zugehörige electrische Unterschied ableiten. Diesem Unterschiede ist die Stromstärke proportional, so lange der Leitungswiderstand unverändert bleibt. Allgemein also muſs sich die Stromstärke verhalten wie das electrische Gefälle, d. h. wie der electrische Unterschied auf die Längeneinheit des reducirten Widerstandes. Dieſs ist aber nichts anders als der gesammte electrische Unterschied dividirt durch den gesammten Leitungswiderstand.

Das wirkliche Vorhandensein freier, gespannter Electricität im Kreise der geschlossenen Kette ist schon von Ohm selbst nachgewiesen worden; aber das Gesetz der Vertheilung, so wie es die Theorie verlangt, war bisher mehr als eine nothwendige Folge erkannt, denn durch genaue Versuche bestätigt worden. Vor Kurzem hat nun Kohlrausch (1) mit Hülfe des von ihm verbesserten Dellmann'schen Electrometers und des Condensators (2) an verschiedenen Punkten des Schlieſsungsbogens der Kette wirklich ungleiche electrische Dichtigkeiten gefunden. Bestand der Schlieſsungsbogen aus einem langen, dünnen Draht von überall gleicher Dicke, so vergröſserte sich der zwischen zweien Punkten desselben beobachtete Unterschied im geraden Verhältnisse zu der Länge des zwischen beiden

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 1. — (2) Jahresbericht f. 1847 u. 1848, 268.

Electroscopisches Verhalten der galvanischen Kette.

Punkten liegenden Drahtstückes. War der Schliefsungsbogen aus zwei Drähten von ungleichen Querschnitten gebildet, so verhielten sich für gleiche Längenabschnitte dieser Drähte die electrischen Unterschiede umgekehrt wie die Querschnitte. War der eine Draht aus Kupfer, der andere aus Neusilber gezogen, so verhielten sich die electrischen Unterschiede, auf gleiche Länge und Dicke dieser Drähte bezogen, direct wie ihre Leitungswiderstände.

Auch in flüssigen Leitern ergab sich bei gleichem Querschnitt der flüssigen Schicht eine mit der Länge derselben proportionale Zunahme der freien Electricität.

Den electrischen Unterschied einer offenen Kupferzinkkette fand Kohlrausch, übereinstimmend mit früheren jedoch weniger genauen Messungen, aus den electrischen Erregungen beider Metalle zu einander und zu den Flüssigkeiten zusammengesetzt. Als hierauf beide Pole dieser Kette durch einen langen und dünnen Draht verbunden und die einzelnen Theile der so geschlossenen Kette für sich geprüft wurden, ergab sich die Summe der electrischen Unterschiede sämmtlicher Abtheilungen nur wenig geringer als der electrische Unterschied des nicht geschlossenen Paares. Kohlrausch zieht hieraus die Folgerung, dafs die von Buff (1) gemachte Annahme, die electrische Differenz zwischen Kupfer und Zink sei die einzige Triebkraft der Daniell'schen Kette, unrichtig sein müsse. Diese Annahme ist jedoch in solcher Allgemeinheit gar nicht ausgesprochen worden; es ist nur gesagt, dafs die bei schwachen Strömen an der Berührungsstelle fester mit flüssigen Leitern ganz unzweifelhaft vorhandene electromotorische Thätigkeit für den Fall starker Ströme ganz oder doch beinahe ganz aufser Wirksamkeit kommt; eine Annahme, die den von Kohlrausch mitgetheilten Beobachtungen gar nicht widerspricht, und übrigens aus einer Reihe sehr übereinstimmender Versuche als unabweisbare Folge hervorgeht.

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 507; Jahresber. für 1847 u. 1848, 300.

Die gespannte Electricität in der geschlossenen Kette setzte Ohm in allen Punkten eines und desselben Querschnittes von gleicher Dichtigkeit voraus. Diese Annahme, welcher die Electrostatik widerspricht, ist jedoch, wie Kirchhoff (1) bewiesen hat, nicht nothwendig. Denn von der den electrostatischen Erscheinungen entsprechenden Voraussetzung ausgehend, dafs gespannte Electricität sich nur an der Oberfläche eines Leiters befinden könne, gelangte er für die Menge strömender Electricität zu demselben analytischen Ausdrucke, der sich aus der Ohm'schen Vorstellung ergiebt.

Chemisch-electrische Theorie.

Ueber die chemisch-electrische Theorie hat Becquerel d. Ä. (2) allgemeine Betrachtungen mitgetheilt, die sich jedoch nicht zum Auszuge eignen; daher wir uns begnügen müssen, Freunde dieser Theorie auf die Original-Arbeit zu verweisen. Deutsche Leser dürften jedoch kaum neue Gesichtspunkte noch Erfahrungen darin entdecken.

Auch Schönbein (3) hat eine Abhandlung über diesen Gegenstand bekannt gemacht. Am Schlusse spricht er sich selbst dahin aus, dafs von der Aufstellung einer solchen Theorie gegenwärtig ernsthaft noch gar nicht die Rede sein könne. Wir theilen diese Ansicht, so weit sie die Schönbein'sche Theorie betrifft, und betrachten defshalb ein näheres Eingehen auf den Inhalt derselben vorläufig für überflüssig.

Volta'sche Combinationen.

Foucault (4) beschreibt eine veränderte Anordnung der Bunsen'schen Säule, die zum Zwecke hat, die Zusammenstellung derselben zu beschleunigen, wenn mehrere Paare zu einem einzigen verbunden werden sollen. Diese Anordnung besteht im Wesentlichen darin, dafs die zusammengehörigen porösen Zellen nebst den eingesenkten Zinkplatten gleichzeitig jede in ihren Salpetersäurebehälter,

(1) Pogg. Ann. LXXVI, 506. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 5; J. pr. Chem. XLVIII, 193; im Ausz. Compt. rend. XXVIII, 658. — (3) Pogg. Ann. LXXVIII, 289; Arch. ph. nat. XIII, 192. — (4) Instit. 1849, 163.

Volta'sche Combinationen.

worin die Kohlencylinder bis zur Erschöpfung der Salpetersäure bleiben, eingetaucht und wieder herausgenommen werden können. Zugleich sind diese porösen Zellen durch bleibend gefüllte Glasheber verbunden, die es möglich machen die Flüssigkeit während des Versuches zu erneuern.

In Fällen, wo es sich darum handelt, Ströme zu erhalten, die zwar keine grofse Stärke aber eine sehr lange anhaltende Beständigkeit besitzen sollen, empfiehlt Eisenlohr (1) die folgenden drei zweizelligen Combinationen. Bei der esten taucht Kupfer in verdünnte Kupfervitriollösung, Zink in eine Lösung von Weinstein bei überschüssigem Zusatze dieses Salzes. Bei der zweiten ist der Kupfervitriol durch verdünnte Schwefelsäure, bei der dritten noch aufserdem das Kupferblech durch Coakstücke ersetzt. Die erste dieser Ketten soll nur bei dauernder Schliefsung eine constante Stromstärke bewahren, während die beiden andern und insbesondere die zweite auch bei abwechselndem Oeffnen und Schliefsen ihre Beständigkeit 6 Wochen lang fast unverändert erhielten. Die beiden letzteren werden daher als vorzugsweise geeignet zu telegraphischen Zwecken empfohlen.

Einige Versuche mit Volta'schen Paaren, welche R. Adie (2) hauptsächlich in der Absicht angestellt hat, den Einflufs der Amalgamirung des Zinks zu studiren, haben über diese Frage kein neues Licht verbreitet.

Gasbatterie.

Beetz hat seine Studien der Gassäule (3) fortgesetzt (4). Er bildete Gasketten aus platinirten Platinstreifen von möglichst gleichartiger electrischer Beschaffenheit, die abwechselnd mit verschiedenen Gasen und Dämpfen geladen wurden, und bestimmte ihre jedesmalige electromotorische Kraft nach der Compensationsmethode (5). Da bei dieser Methode die Bildung eines electrischen Stromes nicht erfordert, ja

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 65. — (2) Chem. Soc. Qu. J. II, 97. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 278. — (4) Pogg. Ann. LXXVII, 493; Phil. Mag. [3] XXXVI, 81; Arch. ph. nat. XII, 285. — (5) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 303.

Gasbatterie.

möglichst vermieden wird, so bietet sie ein sicheres und vielleicht das einzige Hülfsmittel, um Kräfte von so unbeständiger Natur, wie die in der Gassäule wirksamen, in ihrem Ursprungszustande zu messen.

Aus diesen Messungen geht deutlich hervor, dafs die electromotorischen Kräfte gasförmiger Körper, welche durch Vermittlung platinirter Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure einander gegenüberstehen, gleich wie diejenigen der Metalle unter einander dem Gesetze der Volta'schen Spannungsreihe folgen; d. h., dafs die Summe der electromotorischen Kräfte einer Reihe von Gasen, die nach bestimmter Ordnung je zu zwei in einer Gaskette verbunden sind, gleich ist der electromotorischen Kraft der beiden Endglieder dieser Reihe. Z. B. die Wirkung zwischen Wasserstoff und reinem Platin, vermehrt um diejenige von reinem Platin zu Sauerstoff, ist gleich derjenigen von Wasserstoff zu Sauerstoff. Da auch zwischen Sauerstoff und reinem Platin eine electromotorische Thätigkeit von bestimmter Gröfse gefunden wurde, so erscheint die Behauptung Schönbein's, dafs der Sauerstoff in der Gassäule ausschliefslich nur einen secundären Einflufs äufsere (1), nunmehr durch Zahlen widerlegt.

Beetz hat auch Gasketten zusammengesetzt, bei welchen das Platin durch Kohlenstreifen oder durch reine Silberplatten ersetzt war. Obschon die electromotorischen Kräfte jetzt durch andere und zwar, wie sich erwarten liefs, durch viel kleinere Zahlen ausgedrückt waren, so blieb doch das Verhältnifs dieser Zahlen dasselbe wie bei dem Platin.

Die Kraft der Platin-Zinkkette zu 39,79 angenommen, fand Beetz die Kräfte verschiedener Platin-Gasketten durch folgende Zahlenwerthe ausgedrückt (das mit Wasserstoff bekleidete Platin ist als Ausgangspunkt betrachtet).

(1) Vergl. Jahresber. für 1847 und 1848, 281.

Gasbatterie.

—			
Chlor	31,49	Platin	20,18
Brom	27,97	Schwefelkohlenstoff	19,60
Sauerstoff	23,98	Oelbildendes Gas	18,36
Stickoxydul	21,33	Phosphor	16,06
Cyan	21,16	Kohlenoxydgas	13,02
Kohlensäure	20,97	Schwefelwasserstoff	3,05
Stickoxyd	20,52	Wasserstoff	0
Luft	20,50	+	

Der Unterschied von je zweien dieser Zahlen gibt die electromotorische Kraft der betreffenden gasförmigen Stoffe, wenn sie in der Platin-Gassäule einander gegenüberstehen.

Die Gaskette unterscheidet sich von einer aus polarisirten Platten gebildeten Kette (wie Poggendorff bald nachdem die Gaskette bekannt geworden war hervorhob) wesentlich nur in der Dauer. Man kann sie einer secundären Kette vergleichen, deren Platten in sehr geringem Grade polarisirt sind. So wie nun bei dieser durch verstärkte Polarisation die electromotorische Kraft zunimmt, so zeigt auch die Gasbatterie eine um so gröfsere electromotorische Thätigkeit, je vollständiger die eingetauchten Platten sich mit dem zu verwendenden Gase zu überkleiden vermögen. Das platinirte Platin, zu Folge seines grofsen Absorptionsvermögens, ist daher vorzugsweise geeignet, um, bei der Gasbatterie benutzt, starke electromotorische Kräfte hervorzurufen. Alle Metalle, welche bei der Berührung mit Zink negativ electrisch werden, so wie das Zink selbst werden durch die Polarisirung mit Wasserstoff, hinsichtlich ihrer electromotorischen Wirksamkeit, gleichsam dem positiven Ende der Spannungsreihe näher gerückt. Man hat hieraus geschlossen, dafs Zink gegen Wasserstoff negativ electrisch ist. Gleichwohl hat Beetz in der von ihm aufgestellten Spannungsreihe der Gase das Zink mit Beziehung zum Wasserstoff als positiv electrisch gesetzt (1). Dieser Widerspruch ist jedoch nur scheinbar. Denn der Zahlenwerth + (19, 68) der dem Zink dort beigelegt ist,

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 504.

Gasbatterie.

durch welchen es gegen Wasserstoff positiv electrisch erscheint, soll nur die Kraft bezeichnen, welche das Zink, wenn es sich an der Stelle eines Gases in der einen Glasröhre der Gaskette befindet, gegenüber dem mit Wasserstoff bekleideten Platin in der anderen (also gleichsam gegenüber einem Gemenge von Wasserstoff und Platin, worin letzteres überwiegt) erregt. Die so bestimmte Kraft ist überdies mit den electromotorischen Kräften der Gasketten nur beziehungsweise vergleichbar, denn unter denselben Bedingungen, unter welchen letztere zunehmen, nämlich bei zunehmender Dicke der Wasserstoffhülle, die das Platin überzieht, vermindert sich ihre Stärke. Beim Abschlusse der Luft gelingt es sogar dem Zink gegenüber, die Polarität des Platins durch den Einflufs des Wasserstoffs, womit es sich bedeckt, ganz umzukehren (1). Man ist also wohl berechtigt und zwar streng im Sinne der Spannungsreihe, den reinen Wasserstoff dem Zink gegenüber als positiv electrisch anzunehmen.

Da Beetz das Verhältnifs der Kräfte der Gasketten von der absoluten Gröfse dieser Kräfte unabhängig gefunden hat, so sollte man erwarten, dieselben Verhältnisse auch bei den electromotorischen Kräften der durch Gase polarisirten, d. h. auf electrolytischem Wege mit Gas bekleideten Platten anzutreffen. Dieser Erwartung scheint jedoch die Erfahrung nicht zu entsprechen. Schon im vorjährigen Berichte (2) wurde darauf aufmerksam gemacht, dafs aus dem Verhalten des Platins, je nachdem sich Wasserstoff oder Sauerstoff daran abgesetzt hat, zu folgen scheint, dafs es durch beide Gase beiläufig gleich stark polarisirt werden kann. Aus einer Vergleichung und kritischen Prüfung mehrerer von verschiedenen Physikern ausgeführten, so wie aus eigenen Messungen zieht nun Beetz einen neuen Beleg für die Richtigkeit dieses Verhaltens (3).

(1) Ann. Ch. Pharm. XLI, 189. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 302. — (3) Pogg. Ann. LXXVIII, 35.

Passivität.

Nach Reuben Phillips (1) bleibt das Eisen in Chromsäure von verschiedenen Verdünnungsgraden passiv und glänzend, und erreicht darin sogar einen höheren Grad von Passivität als in Jodsäure und in Salpetersäure von 1,39 Gewicht. Auch in Chlorsäure und Wasserstoffhyperoxyd wurde das Eisen passiv.

Kraft constanter Ketten.

Louyet in Brüssel hat vergleichende Versuche über zersetzende Kraft und Beständigkeit einiger constanter Ketten angestellt. Die Resultate, die er mittheilt (2), haben jedoch keinen wissenschaftlichen Werth, weil er mit ungleichen Leitungswiderständen arbeitete, ohne dieselben zu messen und ohne überhaupt die geringste Rücksicht darauf zu nehmen. So fand er z. B., dafs 4 Bunsen'sche Paare 10mal so viel Gas liefern als 2 Paare; was nur dann möglich ist, wenn der Leitungswiderstand im letzteren Falle weit mehr als das Doppelte von dem des ersteren Falles betrug.

Neue Methode diese Kraft zu messen.

Zur Bestimmung der Stärke constanter electrischer Ströme empfiehlt Feilitzsch (3) eine Weber's kleinem Magnetometer ähnliche Geräthschaft. Ueber der Mitte einer den magnetischen Meridian rechtwinklich durchschneidenden und nach beiden Seiten in Millimeter getheilten geraden Linie schwingt eine sehr kurze Magnetnadel, die, um Ablenkungen aus der Nulllage deutlicher beobachten zu können, mit einem längeren Zeiger versehen ist. In passend gewähltem Abstande von derselben wird auf der getheilten Linie eine Drahtrolle so aufgestellt, dafs die Verlängerung ihrer Cylinderaxe die Mitte der Nadel durchschneidet. So oft nun ein Strom durch das Drahtgewinde geleitet wird, macht die Nadel einen Ausschlag. Sie wird aber mit Hülfe eines prismatischen Magnetstabs, den man ihr von der andern Seite nähert, wieder in die Nulllage zurückgeführt. Aus der Entfernung von der Mitte

(1) Phil. Mag. [3] XXXIII, 509. — (2) Instit. 1849, 253. — (3) Pogg. Ann. LXXVIII, 21.

Neue Methode die Kraft constanter Ketten zu messen.

des Stabs zur Mitte der Nadel, verglichen mit dem Abstande der letzteren von der Drahtrolle, läfst sich dann mittelst einer Formel, welche Feilitzsch zu diesem Zwecke entwickelt hat, ein Näherungswerth für die Stromstärke bestimmen, der um so genauer wird, je weiter die Entfernung sein kann, aus welcher Magnetstab und Rolle noch einen hinlänglich grofsen Einflufs auf die Nadel ausüben. Dieses Verfahren gewährt allerdings die Möglichkeit, selbst mit Hülfe einer schlechten Kreistheilung genaue Messungen zu erzielen. Es ist jedoch umständlich und auch die Beihülfe des Magnetstabs ganz unnöthig, wenn die Nadel genau über der Mitte eines gut getheilten Kreises aufgehängt ist.

Da eine sehr kleine Magnetnadel einmal doch nicht entbehrt werden kann, so dürfte ein einziger grofser Ring mitten um die Nadel geführt, oder mehrere ganz nahe zusammenliegende kreisförmige Windungen, deren Ausläufer, um ihre Einwirkung auf die Nadel auszuschliefsen, verschlungen werden müssen, weder schwieriger auszuführen noch kostbarer sein, als die von Feilitzsch gewählte Einrichtung. Ist der Ring aufserdem mittelst eines Schlittens winkelrecht gegen die Ruhelage der Nadel beweglich und kann sein Abstand von der Mitte der letzteren jedesmal genau gemessen werden, so lassen sich electrische Ströme zwischen sehr weiten Grenzen der Stärke mit jedem zu wünschenden Grade der Genauigkeit messen und untereinander vergleichen. Referent gebraucht eine solche Tangentenbussole mit verschiebbarem Ringe mit Vortheil schon seit mehreren Jahren. Die Theorie derselben hat W. Weber bereits im Jahre 1842 erläutert (1).

Wenn der Ring aus einer gröfseren Anzahl Drahtwindungen gebildet ist, deren Abstände von der Mitte der Nadel nicht mehr als gleich grofs betrachtet werden können, so ist es nicht gestattet, den Abstand der mittelsten

(1) Pogg. Ann. LV, 27.

Windung für die des ganzen Ringsystems zu nehmen. Ein genauerer Mittelwerth dieser Entfernung läfst sich dann mit Hülfe einer von Hädenkamp (1) berechneten Formel erhalten.

Strom-regulator. Jakobi (2) hat eine neue Art von Stromregulator angegeben, welche er Quecksilber-Voltagometer nennt. Diese Geräthschaft besteht im Wesentlichen aus einem weiten, mit Quecksilber gefüllten Glasrohr, in welches ein geradlinig gespannter dünner Platindraht eintaucht. Letzterer kann mittelst einer Schraube gehoben und gesenkt und dadurch der aus dem Quecksilber hervorragende Theil verlängert oder verkürzt werden. Ein neben dem Draht aufgestellter Mafsstab dient, die hervorragende Drahtlänge zu messen. Wenn also ein electrischer Strom am oberen Ende des Drahts ein- und an der Quecksilberfläche wieder austritt, so ist dadurch das Mittel gegeben, ohne den Strom zu unterbrechen, eine veränderliche Widerstandslänge einzuführen. Der Draht soll sich, wie Jakobi versichert, nach mehrjährigem Verweilen in dem sehr reinen Quecksilber nicht amalgamirt haben. Einige beigefügten Versuche zeigen, dafs diese Vorrichtung sehr genaue und vergleichbare Messungen zuläfst, und in dieser Beziehung dem Wheatstone'schen Stromregulator (Rheostat) wohl an die Seite zu setzen ist, wenn nicht die Möglichkeit, bei dem letzteren einen weit längeren Draht einzuführen, in vielen Fällen ein wirklicher Vorzug sein dürfte. Jakobi hält das Arbeiten mit dem Wheatstone'schen Instrumente für weniger bequem, was jedoch nicht einzusehen ist. Hat man nur Vorsorge getroffen, dafs der Draht an der Metallrolle des Regulators, unmittelbar an der Stelle, wo er sich abwindet, durch eine geeignete Vorkehrung mäfsig angedrückt wird, so zeigen die etwa vorkommenden geringen Unterschiede der Spannung des Drahts keinen merk-

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 58. — (2) Petersb. Acad. Bull. VIII, 1; Pogg. Ann. LXXVIII, 173.

lichen Einflufs auf die Gröfse des Widerstandes. Im Uebrigen dürfte das Aus- und Einführen von Draht mittelst Kurbel und Rolle rascher auszuführen sein, als mittelst einer Schraube.

Leitungswiderstand.

E. Becker in Giefsen hat für mehrere Flüssigkeiten das Gesetz aufgesucht, nach welchem ihr Leitungswiderstand bei zunehmender Temperatur sich vermindert (1). Die folgenden Gleichungen, wodurch er die Beziehung zwischen Temperatur und Leitungswiderstand ausdrückt, ergeben sich aus dem mittleren Resultate einer sehr grofsen Anzahl wohl übereinstimmender Versuche und verdienen daher alles Zutrauen. Da sie nicht die absolute Gröfse der eintretenden Veränderungen, sondern nur das Verhältnifs derselben hervorheben sollen, so ist der Widerstand für $t = 0^{\circ}$ jedesmal gleich 100 angenommen.

Schwefelsäure von 1,24 spec. Gew., gereinigt, jedoch mit Spuren eines Bleigehaltes; zwischen 15° und 100° ist :

$$r = 100 - 1,7120t + 0,01122t^2 - 0,00001840t^3$$

Salpetersäure von 1,36 sp. Gew.; zwischen 0° und 50° ist:

$$r = 100 - 2,918t + 0,06479t^2 - 0,0005338t^3$$

Schwefelsäure und Salpetersäure bei den bezeichneten Graden der Concentration zeigen bei 20° gleichen Leitungswiderstand. Bei wachsender Temperatur nimmt aber der der Schwefelsäure rascher ab als der der Salpetersäure.

Zinkvitriol-Lösung welche 64,50 pC. des krystallisirten Salzes enthält; zwischen 9° und 70° ist :

$$r = 100 - 3,0485t + 0,04980t^2 - 0,0003142t^3.$$

Bei einem Gehalte von 38,58 pC. an krystallisirtem Salze, ist zwischen 15° und 90° :

$$r = 100 - 2,1272t + 0,02539t^2 - 0,0001179t^3.$$

Kupfervitriol-Lösung mit 26,49 pC. des krystallisirten Salzes; zwischen 16° und 100° ist :

$$r = 100 - 2,398t + 0,02718t^2 - 0,0001086t^3.$$

Das Gesetz der gleichzeitig mit der Temperatur und mit dem Sättigungsgrad eintretenden Aenderungen fand

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 1.

Leitungswiderstand.

Becker für Kupfervitriol zwischen 14° und 30° durch nachstehende Formel ausgedrückt, worin p den Gehalt der Lösung an krystallisirtem Kupfervitriol bedeutet.

$$r = 100{,}705 - 7{,}55128\,p + 0{,}289896\,p^2 - 0{,}00381569\,p^3$$
$$- (1{,}90774 - 0{,}10413\,p + 0{,}0023508\,p^2)t$$
$$+ (0{,}014003 - 0{,}0001795\,p)t^2$$
$$- 0{,}00003968\,t^3$$

Um mit diesen Gleichungen die absoluten Widerstände der betreffenden Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen ausmitteln zu können, mufsten dieselben für jede Flüssigkeit wenigstens bei Einer Temperatur direct gefunden sein. Becker hat dieselben sowohl nach der Methode von Horsford (1) als nach der von E. Becquerel (2) bestimmt. Seine Resultate sind hier mit denen der früheren Beobachter zusammengestellt, alle mit Hülfe der Becker'schen Formeln auf die Temperatur von 20° und auf correspondirende Sättigungsgrade reducirt. Der Widerstand des Neusilbers ist gleich 1 genommen.

			Becker.	Horsford.	Becquerel.
Schwefelsäure	1,24	spec. Gew.	61430	56180	—
Salpetersäure	1,36	„ „	61430	—	76080
Kupfervitriol	20,83	pC.	1,194,800	1,012,700	1,305,400
Zinkvitriol	38,58	„	888630		
„	64,50	„	819700		

Matteucci (3) hat einige vorläufige Notizen aus einer Arbeit über das Leitungsvermögen flüssiger Körper mitgetheilt. Da sie Neues von besonderer Wichtigkeit nicht enthalten, und da der Verfasser bei der von ihm gewählten Form der Mittheilung dem Leser nicht gestattet, sich ein Urtheil über den Werth der Arbeit zu bilden, so halten wir uns berechtigt, ein näheres Eingehen in dieselbe bis nach dem Zeitpunkte des Erscheinens einer ausführlicheren Abhandlung zu versparen.

Leitungswiderstand der Erde.

Zwischen Wien und Gänserndorf, sowie zwischen Wien, Gloggnitz und Gratz sind doppelte telegraphische Leitun-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 286. — (2) Daselbst, 288. 290. — (3) Compt. rend. XXIX, 806; Instit. 1850, 3; Arch. ph. nat. XIII, 142.

gen angelegt worden, welche Baumgartner (1) benutzt hat, den Leitungswiderstand der Erde zu messen. In allen Fällen zeigten sich sehr merkliche, jedoch nicht mit der Länge der Stationen verhältnifsmäfsig zunehmende Widerstände. Auch war die absolute Gröfse des Widerstandes immer viel (3 bis 6 mal) kleiner als die eines Kupferdrahts von 1 östr. Linie Dicke und gleicher Länge mit der des Stückes eingeschalteter Erde. Bei fortgesetzten Versuchen dürfte es von Interesse sein, denjenigen gar nicht geringen Theil des Widerstandes, der von der Polarisation und geringen Gröfse der Platten abhängt, und der defshalb selbst dann schon gefunden wird, wenn die in die Erde eingesenkten Platten nur einige Fufs von einander abstehen, besonders zu bestimmen und von der gesammten Widerstandsgröfse in Abzug zu bringen.

Leitungswiderstand der Erde.

Ein dünner Platindraht, durch welchen ein electrischer Strom von unveränderlicher Stärke geleitet wird, nimmt je nach der Beschaffenheit des Gases, von welchem er umgeben ist, sehr ungleiche Hitzegrade an, wenn auch die Wärmeentbindung im Innern der Drahtmasse in allen Fällen gleich geblieben sein mufs. Diese Wahrnehmung ist zuerst von Grove gemacht worden (2). Da insbesondere Wasserstoffgas und einige seiner Verbindungen eine sehr auffallende abkühlende Wirkung zeigen, so lag der Gedanke nahe, dafs dieselbe eine Folge der grofsen Beweglichkeit dieser Gase sei. Dies ist jedoch jedenfalls nicht die einzige Ursache der Erscheinung. Denn als Grove zwei ganz gleiche Platindrähte, durch welche derselbe electrische Strom lief, in Glasröhren von gleicher Weite einschlofs, von welchen die eine mit Sauerstoff, die andere mit Wasserstoff gefüllt wurde, dann jede dieser Röhren mit einer gleichen Gewichtsmenge Wasser umgab, wurde gerade das den Wasserstoff umgebende in gleicher Zeit am

Wärmeentbindung in Stromleitern.

(1) Wien. Acad. Ber. 1849, Juni u. Juli, 295; Mai, 28. — (2) Phil. Mag. Dec. 1845; Pogg. Ann. LXXI, 196 aus Phil. Transact. f. 1847, 1.

wenigsten erwärmt; und doch gerieth der Draht im Sauerstoff in Weifsgluth, während der andere nicht sichtbar glühte (1). — Den wahren Grund dieses auffallenden Verhaltens hat Grove bis jetzt nicht aufgefunden.

Lichtbogen. Matteucci (2) hat die bekannten Versuche Neeff's über den Lichtbogen der unterbrochenen Kette wiederholt, ohne jedoch wesentlich Neues zuzufügen. Nach ihm sprühet das Licht vorzugsweise nur dann von der negativen Seite, wenn die gegenüberstehende positive Spitze Platin ist, gleichgültig übrigens welches Metall man zu der negativen Spitze genommen hat. Um die Temperaturunterschiede zu prüfen, befand sich in 1 Millimeter Abstand von der Spitze eine kleine Oeffnung, in welche die eine Löthstelle eines thermoelectrischen Paares eingesenkt wurde. Mit Hülfe dieser Vorkehrung bestätigte er, dafs, wenn zwei Spitzen von Platin, Eisen, Blei oder Kupfer einander gegenüber standen, die positive stärker als die negative erwärmt wurde. Für Zink und Wismuth zeigte sich jedoch nur ein sehr kleiner Unterschied.

Edw. Staite und Foucault haben Apparate ersonnen, die zum Zwecke haben, dem Lichtbogen Dauer und eine beständige Lichtstärke zu verleihen. (Vergl. S. 136.) Das Princip des von Foucault der Pariser Academie vorgestellten Apparates besteht darin, den Strom, der den Lichtbogen erzeugt, zugleich zu benutzen, einen Electromagnet zu magnetisiren, der auf ein Stück weiches Eisen einwirkt, welches an einer Feder befestigt ist, die zugleich eine der Kohlenspitzen trägt. Durch die Anziehung des Eisens spannt sich die Feder und zugleich werden die Kohlenspitzen getrennt. Wird ihre Entfernung zu grofs, so erlischt der Lichtbogen, aber auch der Magnet ver-

(1) Phil. Mag. [3] XXXV, 114; Pogg. Ann. LXXVIII, 366; Instit. 1849, 151; Arch. ph. nat. XII, 265. — (2) Compt. rend. XXIX, 263; Ann. ch. phys. [3] XXVII, 41; Instit. 1849, 290; Arch. ph. nat. XII, 5; Phil. Mag. [3] XXXV, 289.

liert seine Kraft und die Feder stellt die Berührung beider Spitzen wieder her, worauf sogleich mit dem Wiederauftreten des Stroms der Lichtbogen wieder erscheint (1).

Lichtbogen.

De la Rive (2) bemerkt hierzu, dafs er einen ähnlichen Apparat, nur weit weniger zusammengesetzt als der von Foucault der Pariser Academie vorgestellte, und der vorstehenden einfachen Beschreibung ganz entsprechend, längst in seinen Vorlesungen benutze und dadurch einen leidlich beständigen Lichtbogen erhalte. Diese Geräthschaft ist, wie man sieht, nichts anderes als Neeff's Stromunterbrecher, in gröfserem Mafsstabe ausgeführt. Referent kann das, was de la Rive darüber sagt, aus eigner Erfahrung nur bestätigen.

Electrodynamik. Electrodynamische Rotation.

Durch eine Reihe von Versuchen über die bekannte electrodynamische Drehung des Quecksilbers ist Poggendorff (3) veranlafst worden, die Bedingungen derRichtung dieser rotirenden Bewegung näher zu beleuchten; er machte bei dieser Gelegenheit die Bemerkung, dafs die Ampère'sche Hypothese in einigen Fällen, und allerdings nur bei oberflächlicher Anwendung, zu Widersprüchen führt. — Poggendorff fand, dafs die Rotation nach einiger Zeit der Dauer stets träger wurde und bald, wenigstens an der Oberfläche des flüssigen Metalls, ganz aufhörte. Die Oberfläche hatte dann, selbst bei unverändertem Glanze, jene zäh-flüssige Beschaffenheit angenommen, die allen Physikern bekannt ist, welche häufiger Gelegenheit haben mit Quecksilber zu experimentiren. Poggendorff erklärt dieselbe, gewifs mit Recht, aus einer Sauerstoffaufnahme des Quecksilbers.

Inductionsströme.

Kirchhoff (4) hat die Constante bestimmt, welche nach dem von Neumann für die Intensität eines inducirten Stromes gefundenen Ausdrucke (5) bekannt sein mufs,

(1) Compt. rend. XXVIII, 68. 120. 698; Instit. 1849, 17. 44; auszugsweise in Arch. ph. nat. X. 222. — (2) Arch. ph. nat. X, 222. — (3) Pogg. Ann. LXXVII, 1; Arch. ph. nat. XI, 222; Instit. 1849, 172. — (4) Pogg. Ann. LXXVI, 412. — (5) Berl. Acad. Ber. 1848.

Inductionsströme.

um die Stärke des inducirten Stromes aus der des inducirenden ableiten zu können. Seine Abhandlung erlaubt keinen Auszug.

Mit Hülfe des Magnetometers hat Edlund (1) aus Upsala die beim Oeffnen und Schliefsen galvanischer Ketten im Schliefsungsbogen selbst entstehenden Inductionsströme gemessen, nachdem es ihm durch die Anordnung seines Apparates gelungen war, die Einwirkung des Hauptstroms auf die Nadel ganz zu eliminiren. Er fand, dafs beide Ströme gleich grofs sind, wenn die inducirende Stromstärke in beiden Fällen die nämliche ist. Der Unterschied, der oft wahrgenommen wird, rührt von einer durch die Polarisation in der Säule verursachten Verminderung der inducirenden Stromstärke her. Ferner führten seine Versuche zu dem vorauszusehenden Resultate, dafs beide Inductionsströme der inducirenden Stromstärke proportional sind.

Henry, Professor der Physik zu New-Jersey, der zuerst inducirte Ströme höherer Ordnungen beobachtet hat (2), betrachtet dieselben gleich wie die der ersten Ordnung aus zwei auf einander folgenden, entgegengesetzten Strömen gebildet. — Verdet (3) versuchte es, diese Annahme aus der electrochemischen Wirksamkeit dieser Ströme nachzuweisen.

Er gebrauchte hierzu zwei Drahtrollen, jede mit zwei Drähten. Ein Draht der ersten ($a_,$) führte zu den Polen einer electrischen Säule, der andere ($b_,$) war mit dem ersten Drahte ($a_{,,}$) der zweiten Rolle verknüpft, während der zweite Draht ($b_{,,}$) dieser Rolle mit dem Platinstreifen eines voltametrischen Apparates in Verbindung stand. Durch regelmäfsige Unterbrechung des galvanischen Stromes, der durch den Draht $a_,$ lief, wurden in $b_,$ Ströme inducirt. Mittelst eines Commutators war jedoch die Anordnung so getroffen worden, dafs nur der directe Induc-

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 161. — (2) Pogg. Ann. Ergänzungsband I, 296, aus Transact. of American Phil. Soc. VI. — (3) Instit. 1849, 410.

tionsstrom um die zweite Rolle circuliren konnte. Gleichwohl wurde in den beiden Glasglocken des Voltameters ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff gesammelt; beweisend, dafs abwechselnd Ströme von entgegengesetzter Richtung durch das Voltameter gegangen sein mufsten.

Inductionsströme.

Man kann mit Recht voraussetzen, dafs der Entladungsstrom der Flaschenbatterie, gleich wie jeder andere electrische Strom, in einem benachbarten geschlossenen Leiter eine electrodynamische Induction hervorbringen müsse. Die beiden hierdurch erzeugten, der Analogie nach gleichstarken und entgegengesetzten Ströme treten aber, so wenigstens sollte man erwarten, in so verschwindend kurzer Zeit nach einander auf, dafs es unmöglich ist, sie getrennt zu beobachten. — Die inducirende Wirkung des Entladungsstroms schien jedoch von derjenigen anderer Ströme ababzuweichen, denn Henry in New-Jersey (1) und Riefs (2) haben schon vor längerer Zeit, beide unabhängig von einander, die Entdeckung gemacht, dafs während der Entladung der Flaschenbatterie in einem dem Schliefsungsdrahte benachbarten geschlossenen Leiter ein Nebenstrom von gleicher Richtung mit dem primären erregt wird, dessen Eigenschaften und ganzes Verhalten nachher von Riefs ausführlich untersucht worden ist (3).

Die inducirende Wirksamkeit des Entladungsstromes ist neuerdings von Verdet zum Gegenstande einer wissenschaftlichen Untersuchung gemacht worden (4). Er verband die Enden des spiralförmig gewundenen und von den Windungen der inducirenden Spirale aufs sorgfältigste isolirten Inductionsdrahtes mit zwei Platindrähten, die in eine Auflösung von Jodkalium tauchten. War der eine oder der andere Inductionsstrom im Uebergewichte, so mufsten beide Platindrähte im Sinne dieses Uebergewichts polarisirt wer-

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsb. I, 300. — (2) Pogg. Ann. XLVII, 55. — (3) Pogg. Ann. XLIX, 393; L, 1; LI, 177. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 377; im Ausz. Arch. ph. nat. X, 111.

Inductionsströme.

den. — Die Polarisation aber mufste sich dann mittelst des Galvanometers nachweisen lassen. Bildete nun der Inductionsdraht einen durch gute Leiter geschlossenen Kreis, so zeigte sich auch bei den stärksten durch die inducirende Spirale geführten Entladungen keine Polarisation. War aber der Draht irgend wo durch eine Luftschicht unterbrochen, so dafs ein Funke übersprang, so entstand eine sehr merkliche Polarisation, um so merklicher, je gröfser der Leitungswiderstand war, der überwunden werden mufste, und zwar im Sinne eines gleichnamigen Inductionsstromes; so wie früher auf anderem Wege auch Riefs gefunden hatte. Die Wirkung des gleichgerichteten Inductionsstromes ist also im Uebergewichte, so oft bedeutende Hindernisse während der Circulation zu überwinden sind. Dies beweist, sagt Verdet, dafs bei der gleichgerichteten Inductionsentladung die Electricität eine gröfsere Geschwindigkeit und folglich für die Einheit der Zeit eine gröfsere Stärke besitzt, als bei der entgegengesetzten Entladung. Gleichwohl müssen beide Ströme der absoluten Menge nach gleich sein, wie aus dem Verhalten bei guter Schliefsung der inducirenden Spirale hervorgeht.

Magnet-electrische Maschine.

Die magnet-electrischen Maschinen haben in der jüngsten Zeit nicht unwesentliche Verbesserungen erfahren. Belehrende neuere Beiträge zu ihrer Vervollkommnung sind von Sinsteden (1) und von Stöhrer (2) veröffentlicht worden. Stöhrer hat diese Maschinen, wie es scheint mit Erfolg, auch zum Betrieb des electrischen Telegraphen verwendet (3).

Neue Quelle der Electricitätserregung.

Du Bois-Reymond hat die merkwürdige Entdeckung gemacht, dafs im thierischen Körper nach Willkür, durch blofse Anstrengung der Muskeln, electrische Ströme erzeugt werden können. Er verbindet die Enden eines langen Multiplicatordrahts mit Platinstreifen von durchaus gleich-

(1) Pogg. Ann. LXXVI, 29. 195. 524. — (2) Pogg. Ann. LXXVII, 467. — (3) Pogg. Ann. LXXVII, 485.

Neue Quelle der Electricitätserregung.

artiger Beschaffenheit, und taucht dieselben in zwei, Salzwasser enthaltende Gefäfse. Wenn er dann einen gleichnamigen Finger jeder Hand in eines dieser Gefäfse eintaucht und, sobald die Nadel ruhig ist, den einen Arm möglichst nachhaltig anstrengt, entsteht ein Strom, in der Richtung von der Hand gegen die Schulter. Die Abweichung der Nadel ist also entgegengesetzt, je nachdem die Muskeln des einen oder des anderen Armes angezogen werden. Nach dem ersten Bekanntwerden dieses Versuches (1) haben sich mehrere Physiker bemühet, denselben zu wiederholen, und weil er ihnen nicht gelang, betrachteten sie die Thatsache selbst als zweifelhaft; so Despretz (2), Becquerel d. Ä. (3), Matteucci (4). Allerdings erfordert das Gelingen nicht nur ein sehr empfindliches Galvanometer, sondern auch die äufserste Sorgfalt im Experimentiren, weil scheinbar ganz geringfügige Umstände, wie z. B. die geringste Verletzung eines der eingetauchten Finger, zu Täuschungen Veranlassung geben und die Erscheinung zweifelhaft machen, ja selbst ganz verdecken können.

Der Einflufs solcher Zufälligkeiten vermindert sich und der Versuch glückt mit weniger empfindlichen Galvanometern, wenn derselbe von einer gröfseren Anzahl Personen ausgeführt wird, die sich mit befeuchteten Händen zu einer Kette verbinden, deren beide Endglieder, je durch Eintauchen eines Fingers in die Gefäfse mit Salzwasser, den Einschlufs des Galvanometerdrahts bewerkstelligen. Alle spannen dann gleichzeitig einen gleichnamigen Arm, z. B. den rechten Arm (5).

(1) Pogg. Ann. LXXV, 463; Compt. rend. XXVIII, 570. 641; XXIX, 8; Instit. 1849, 161. 210; Arch. ph. nat. XI, 218; Phil. Mag. [3] XXXIV, 543. — (2) Compt. rend. XXVIII, 653; Instit. 1849, 169; Phil. Mag. [3] XXXV, 55. — (3) Compt. rend. XXVIII, 663; Instit. 1849, 170; Phil. Mag. [3] XXXV, 58. — (4) Compt. rend. XXVIII, 782; Instit. 1849, 202. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXX, 366; Phil. Mag. [3] XXXV, 288; Instit. 1850, 48; Arch. ph. nat. XIII, 149.

Neue Quelle der Electricitätserregung.

Du Bois-Reymond hat überdieſs in einem seitdem allgemeiner bekannt gewordenen gröſseren Werke (1) die Bedingungen für das Gelingen des Grundversuchs so ausführlich erörtert, und dabei so zahlreiche Beziehungen dieser electrischen Erregung zu andern theils schon früher bekannten, theils von ihm selbst erst aufgefundenen Erscheinungen der thierischen Electricität nachgewiesen, daſs das Dasein dieser neuen Quelle electrischer Erregungen in der That nicht mehr in Zweifel gezogen werden kann.

(1) Untersuchungen über thierische Electricität. Berlin, 1848 u. 1849.

Unorganische Chemie.

Allgemeines. Ansichten üb. Aequivalentgewichte und chemische Formeln.

In einer Einleitung zu einer Abhandlung über die Zusammensetzung der Silicate giebt Laurent (1) eine Zusammenstellung seiner Ansichten über Aequivalentgewichte und chemische Formeln. Er beharrt dabei, ein und dasselbe Element könne verschiedene Aequivalentgewichte haben, das Eisen z. B. das Aeq. 28 = Fe in dem Eisenoxydul, und das Aeq. 18,6 = fe in dem Eisenoxyd, dessen Formel er feO schreibt. Dem Mangan legt er consequenterweise in seinen verschiedenen Verbindungen viererlei verschiedene Aequivalentgewichte, Zeichen und Namen bei. Zur Unterstützung dieser Ansichten stellt er die Betrachtung auf, ein Aequivalentgewicht eines Elements könne verschiedene Mengen einzelner Atome in sich enthalten, und ein Aeq. Eisen im Oxyd eine andere Anzahl, als ein Aeq. Eisen im Oxydul, ähnlich wie in den Formeln von Essigsäure und Buttersäure verschiedene Mengen Kohlenstoff und Wasserstoffatome enthalten sind; ein Aeq. Fe könne z. B. 24, ein Aeq. fe 16 einzelne Eisenatome in sich enthalten, und von den einzelnen in einem solchen Aequivalent enthaltenen Atomen könnten einzelne auch durch Atome anderer ähnlicher Elemente ersetzt sein. Laurent findet diese Ansichten den Thatsachen entsprechender, als diejenigen, welche den bis-

(1) Laur. und Gerh. C. R. 1849, 257.

Ansichten üb. Aequivalentgewichte und chemische Formeln.

her gebrauchten Formeln zu Grunde liegen, namentlich in Beziehung auf die Farbe, die specifische Wärme und das specifische Volum der Verbindungen; ebenso verschwinde die Abnormität, dafs einerseits Ein Aeq. Mangan (in den mangans. und schwefels. Salzen) Ein Aeq. Schwefel und andererseits zwei Aeq. Mangan (in den übermangans. und überchlors. Salzen) Ein Aeq. Chlor ohne Formänderung ersetzen, vor der einfachen Annahme, das Mangan habe in den mangans. Salzen ein anderes Aeq.-Gewicht, als in den übermangansauren. Diesen Beweis hätte Laurent indefs eigentlich nicht anführen sollen, da er selbst nichts Abnormes darin sieht, dafs 1 Aeq. Natrium 2 Aeq. Calcium ohne Formänderung vertreten könne. Ohne hier auf die Einzelheiten einzugehen, in welchen Laurent das Widersinnige der bisherigen Ansichten und Formeln darzulegen sucht, wollen wir hier nur daran erinnern, dafs doch gerade mit diesen älteren Formeln die Gesetzmäfsigkeiten gefunden wurden, durch welche Laurent jetzt die ältern Formeln zu widerlegen versucht, und dafs die von ihm bestrittene Ansicht, das Aequivalent eines Elements sei in allen seinen Verbindungen dasselbe, der Ausdruck einer bis jetzt noch nicht schwankend gemachten Gesetzmäfsigkeit ist, des Gesetzes der multiplen Proportionen. Laurent's Auffassung involvirt dieses Gesetz keineswegs. Laurent vertheidigt weiter die Ansicht, die Oxyde R_2O_3, deren Formeln er rO schreibt, können die Oxyde RO ohne Formänderung vertreten; er stützt sich auf Analysen einiger Mineralien, welche ausweisen sollen, dafs in Verbindungen, wo beide Arten von Oxyden vorkommen, das Verhältnifs ihrer Sauerstoffgehalte kein constantes sei, sondern dafs erst die Summe ihrer Sauerstoffgehalte einen Anhaltspunkt zur Auffindung constanter einfacher Verhältnisse abgebe. Es wurde schon im vorigen Jahresbericht (S. 1169) darauf hingewiesen, dafs diese Behauptung auch in einzelnen neueren Analysen eine Stütze findet; für die bisherige Ansicht läfst sich indefs mit vollem Grunde anführen, dafs, wenn auch manche älteren Analysen

mit ihr nicht übereinstimmen, doch fast alle neueren und genaueren ihr zur Bestätigung gereicht haben.

Sauerstoff.

A. Vogel d. j. (1) beobachtete einen Chlorgehalt in dem Sauerstoffgas, welches sich bei Erhitzung von chlors. Kali zuerst entwickelt, und hält es für wahrscheinlich, dafs derselbe von Spuren unterchlorigs. Kalis herrühre, welche den Krystallen von chlors. Kali adhärirten. Zur Darstellung chemisch reinen Sauerstoffgases aus chlors. Kali räth er, dieses Salz durch mehrmaliges Umkrystallisiren möglichst zu reinigen, und das Gas vor der Anwendung zu waschen oder durch verdünnte Alkalien zu leiten. — Chlor in Sauerstoffgas aus chlors. Kali und mehr noch in solchem, das aus einem Gemenge von chlors. Kali und Braunstein gewonnen war, beobachtete auch Poggendorff (2); Chlor in Sauerstoff, das aus einem Gemische von chlors. Kali und Kupferoxyd entwickelt war, auch Chevreul (3).

Ozon.

Schönbein (4) hat weitere Untersuchungen über das Ozon mitgetheilt. Zur Entscheidung, ob das Ozon als ein Wasserstoffhyperoxyd oder als eine allotropische Modification des Sauerstoffs zu betrachten sei, liefs er wohlgetrocknete ozonisirte Luft durch eine glühende Glasröhre und dann durch eine tarirte Röhre mit Bimsstein, der mit Schwefelsäure getränkt war, streichen; in der glühenden Glasröhre wurde das Ozon zerstört, ohne dafs die tarirte Röhre an Gewicht zunahm. Dieser Versuch spricht gegen die Ansicht, das Ozon sei ein Wasserstoffhyperoxyd; Schönbein schliefst sich indefs doch der andern Ansicht nicht an, weil die Existenz allotropischer Modificationen bei einem gasförmigen Körper unbegreiflich sei. — Er bespricht weiter die Oxydation verschiedener Körper durch das Ozon, namentlich des Silbers. Eine Silberplatte bedeckt sich in ozonisirter Luft bald mit einer schwarzen Schicht, welche sich in Form

(1) Repert. Pharm. [3] III, 145. — (2) Pogg. Ann. LXXVII, 17. — (3) Compt. rend. XXIX, 296; Pharm. Centr. 1849, 749. — (4) Mémoire sur l'ozone; Bâle 1849; im Ausz. Arch. ph. nat. XII, 315; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 222.

Ozon. eines Häutchens ablösen läfst; letztere Substanz hat einen metallischen Geschmack, giebt mit Wasser geschüttelt diesem eine alkalische Reaction, bildet mit Salzsäure Chlor und Chlorsilber, und zersetzt sich noch unter der Rothglühhitze unter Entwickelung von Sauerstoff und Zurücklassung von 87 pC. metallischem Silber, welcher Gehalt dem von $Ag\ O_2$ entspricht. Noch macht Schönbein aufmerksam auf die Bildung von Salpetersäure, welche die Entstehung von Ozon in atmosphärischer Luft immer begleitet, und welche er als eine Wirkung des Ozons selbst betrachtet, und nicht als gleichzeitig mit der Ozonbildung durch die zur letzteren Anlafs gebenden Umstände hervorgebracht. Wohl gewaschene ozonhaltige Luft verliert mit Kalkwasser geschüttelt den Geruch nach Ozon, und in dem Kalkwasser ist dann Salpetersäure enthalten.

Schönbein (1) hat ferner vergleichende Versuche über das Ozon und das Bleihyperoxyd veröffentlicht. Früher schon hatte er gefunden, dafs beide das Jodkalium unter Jodausscheidung zerlegen, Ferrocyankalium in Ferridcyankalium überführen, salpetrige Säure und schweflige Säure höher oxydiren. Er macht jetzt noch auf folgende Aehnlichkeiten aufmerksam. Beide Substanzen entfärben organische Farbstoffe (das Bleihyperoxyd bei dem Schütteln mit Lösungen derselben unter theilweiser Umwandlung in Bleioxyd), beide vermögen Metalle zu oxydiren; das Bleihyperoxyd verwandelt bei dem Schütteln mit Wasser und fein vertheiltem Zinn, Blei oder Arsen diese Metalle in Oxyde derselben. Ozon wie Bleihyperoxyd werden durch wässrige arsenige Säure zerstört, unter Umwandlung der letztern in Arsensäure; beide bilden mit Manganhyperoxyd und verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure Uebermangansäure, mit Manganoxydulsalzen Manganhyperoxyd, mit Eisen-oder Zinnoxydulsalzen Oxyde dieser Metalle; beide bläuen Ferrocyankaliumeisen. Schönbein sieht in den ähnlichen

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 162.

Wirkungen von Chlor und Ozon einerseits und von Ozon und Bleihyperoxyd andererseits einen Grund dafür, das Chlor als dem Bleihyperoxyd analog oder der Berthollet'schen Theorie gemäfs als sauerstoffhaltig zu betrachten.

Ozon.

Osann (1) untersuchte den gelben Niederschlag, welcher bei dem Durchleiten ozonisirter Luft durch eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge erhalten wird, und welcher in Essigsäure unter Zurückbleiben eines sehr geringen braunen Rückstandes löslich ist; er fand darin (in 0,0661 Grm.) durch Reduction mit Wasserstoff 94,85 pC. Blei, während in dem Bleioxyd 92,86 enthalten sind. Bei dem Durchleiten ozonisirter Luft durch eine mit Ammoniak im Ueberschufs versetzte Lösung von salpeters. Silberoxyd bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welcher getrocknet 97,56 pC. Silber enthielt, entsprechend der Formel Ag_3O. — In späteren Versuchen (2) ergab die Silberverbindung 97,20 bis 97,35, im Mittel 97,26 pC. Silber; unter der Annahme, in der Silberverbindung sowohl als in der erwähnten Bleiverbindung sei Ozon enthalten, und zwar 1 Atom desselben in der ersteren auf 2 Atome Silber, in der letztern auf 1 Atom Blei, berechnet Osann das Atomgewicht des Ozons aus der Bleiverbindung zu 5,63 und aus der Silberverbindung zu 6,10. Diese Bestimmungen scheinen ihm nachzuweisen, dafs dem Ozon ein eigenthümliches Atomgewicht zukomme, und das dasselbe keinesweges eine blofse Modification des Sauerstoffs sei, sondern eine eigenthümliche Substanz, wie Chlor, Brom u. s. w., von welcher noch unentschieden sei, ob sie einfach oder zusammengesetzt sei.

Kohlenstoff.

Bezüglich einer Untersuchung, welche Stas über das Atomgewicht des Kohlenstoffs angestellt hat, ist nur eine kurze Notiz bekannt geworden (3). Versuche, genau zu bestimmen wieviel Kohlensäure bei der Verbrennung eines bekannten Gewichts Kohlenoxyds gebildet wird, gelangen

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 592; Pharm. Centr. 1849, 721. — (2) Pogg. Ann. LXXVIII, 98; Pharm. Centr. 1849, 796. — (3) Instit. 1849, 125.

Kohlenstoff. nicht. Hingegen liefs sich mit Schärfe ermitteln, wieviel Sauerstoff (aus Kupferoxyd) durch eine unbekannte Menge Kohlenoxyd aufgenommen wird, um ein bekanntes Gewicht Kohlensäure zu bilden. Stas hält sich nach diesen Versuchen überzeugt, dafs das Atomgewicht des Kohlenstoffs zwischen 6,000 und 6,005 liege.

Esprit (1) hat eine Zusammenstellung der bisherigen Beobachtungen über die absorbirende Kraft, welche Kohle auf in Lösung befindliche Salze, eigenthümliche Pflanzenstoffe u. a. ausübt, gegeben, und eigene Erfahrungen über diesen Gegenstand mitgetheilt. Die letztern gehen über das bisher Bekannte nicht in der Art hinaus, dafs eine speciellere Berichterstattung nöthig wäre; nach Versuchen, welche Esprit in der Richtung anstellte, inwiefern andere poröse Körper sich der Kohle ähnlich verhalten, zeigt Bimsstein keine solche Wirksamkeit, aber Platinschwarz benimmt einigen Tinkturen den Geschmack und die Farbe, welche Wirkung indefs sehr schnell erschöpft ist. Esprit glaubt, diese Wirksamkeit der Kohle beruhe nicht allein auf der Porosität derselben, sondern zugleich auf einer ihr eigenthümlichen Verwandtschaftskraft.

Schönbein (2) hat angegeben, dafs wässriges Eisenchlorid durch Schütteln mit Kohlenpulver in Eisenchlorür, schwefels., salpeters. und essigs. Eisenoxyd in Oxydulsalz (das salpeters. Salz unter anfänglicher Bildung von basisch-salpeters. Eisenoxyd), Quecksilberchlorid in Chlorür, salpeters. Quecksilberoxyd in Oxydulsalz verwandelt werde; Ferridcyankaliumlösung werde nach dem Schütteln mit Kohlenpulver durch ein Eisenoxydsalz gebläut.

Kohlens. Salze. Sénarmont (3) hat die Darstellung einiger kohlens. Salze mit ähnlichen Eigenschaften, wie sie die natürlich vorkommenden zeigen, in der Art mit Erfolg versucht, dafs

(1) J. pharm. [3] XVI, 192. 264; J. pr. Chem. XLVIII, 424. — (2) Pogg. Ann. LXXVIII, 521; Pharm. Centr. 1850, 181. — (3) Compt. rend. XXVIII, 693; Instit. 1849, 177; Pharm. Centr. 1849, 585.

Kohlens. Salze.

er sie sich durch doppelte Wahlverwandtschaft auf nassem Wege bei hoher Temperatur und unter starkem Druck bilden liefs. Die Verbindungen, durch deren Einwirkung auf einander sie sich bilden sollten, wurden in Glasröhren gebracht, diese letzteren luftleer gemacht und dann zugeschmolzen; waren die Verbindungen solche, die unmittelbar auf einander einwirken, so wurden sie abgesondert in die Glasröhre gebracht und erst später durch Umdrehen der Röhre mit einander gemischt. — Durch Einwirkung von schwefels. Magnesia und kohlens. Natron bei 160° bildete sich *kohlens. Magnesia* als sandartiges, krystallinisches, weifses, durch verdünnte Säuren kaum angreifbares Pulver. — Durch Einwirkung von schwefels. Eisenoxydul und kohlens. Natron bei 150° und darüber, oder von Eisenchlorür und kohlens. Kalk bei Temperaturen zwischen 130 und 200°, welche 12 bis 36 Stunden lang unterhalten wurden, bildete sich *kohlens. Eisenoxydul* als ein krystallinischer, graulich weifser Sand, der durch verdünnte Säuren kaum angegriffen wurde, an trockener Luft fast unverändert blieb, an feuchter Luft sehr langsam eine blonde Färbung annahm; die graue Farbe war um so dunkler, und die Unveränderlichkeit an der Luft um so gröfser, bei je höheren und länger andauernden Hitzgraden die Bildung vor sich gegangen war. — Durch Einwirkung von Manganchlorür und kohlens. Natron bei 160°, oder von Manganchlorür und kohlens. Kalk bei Temperaturen zwischen 140 und 170°, welche 12 bis 48 Stunden lang unterhalten wurden, bildete sich *kohlens. Manganoxydul* als ein sehr feines, unkrystallinisches, bei gelinder Wärme unveränderliches Pulver von weifser, schwach in's Rosenrothe ziehender Farbe. — In ähnlicher Weise wie das kohlens. Eisenoxydul wurde auch *kohlens. Zinkoxyd* als ein feines, weifses, unkrystallinisches, bei gelinder Wärme unveränderliches Pulver erhalten.

Boron. Borsäure.

Zur Verdeutlichung des Unterschieds in der Bräunung der Curcumatinktur durch Alkalien und durch Borsäure

Borsäure. empfiehlt A. Vogel d. j. (1) den Versuch, weingeistige, mit Wasser bis zur hellgelben Farbe verdünnte, Curcumatinktur zu concentrirter Boraxlösung zu setzen, wo durch die alkalische Natur des Salzes braune Färbung eintritt, welche auf Zusatz von etwas Schwefelsäure wieder in Gelb übergeht; Zusatz von mehr Schwefelsäure bringt durch Freimachung von Borsäure abermalige rothbraune Färbung hervor, die aber auf Zusatz von noch mehr Säure nicht mehr verschwindet.

Bors. Salze. Laurent (2) hat das von Bolley entdeckte bors. Natron untersucht, für welches der letztere die Zusammensetzung NaO, 4 BO_3 + 10 HO gefunden hatte (3). Nach Laurent sind nämlich alle bors. Salze nach der allgemeinen Formel B_2O_7 R + n RO zusammengesetzt (wo R ein Atom Wasserstoff oder Metall und n eine ganze Zahl bedeutet), und die von Bolley angegebene Zusammensetzung stimmt hiermit nicht überein. Laurent giebt an, für dieses Salz in vielen übereinstimmenden Analysen die Zusammensetzung 5 NaO, 24 BO_3 + 52 HO gefunden zu haben; aber wenn man dasselbe mit $\frac{1}{15}$ seines Gewichtes an Doppelspath schmelze, so ergebe sich der Wassergehalt gröfser, und die Zusammensetzung alsdann zu 5 NaO, 24 BO_3 + 55 HO oder zu B_2O_7 $H_{\frac{7}{12}}$ $Na_{\frac{5}{12}}$ + 4 HO. Er theilt noch die Formeln für mehrere von ihm neuerdings untersuchte bors. Salze mit. — Das Atomgewicht des Borons war von Berzelius aus dem Verlust an Wasser bestimmt worden, welchen der Borax bei dem Schmelzen erleidet. Nach Laurent enthält der geschmolzene Borax noch etwas Wasser, sofern bei dem Zusatz von Eisen zu dem geschmolzenen Salz sich etwas Wasserstoff entwickele; er

(1) Repert. Pharm. [3] III, 178. — (2) Compt. rend. XXIX, 5; Instit. 1849, 209; J. pr. Chem. XLVII, 412; Pharm. Centr. 1849, 564. Eine ausführlichere Abhandlung Laurent's über die bors. Salze (in seinen und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1850, 33) gehört dem nächstfolgenden Jahresbericht an. — (3) Vergl. diesen Jahresber. f. 1847 u. 1848, 335.

bestimmte den Wassergehalt des Borax, indem er denselben unter Zusatz von $\frac{1}{10}$ Doppelspath schmolz, und fand jenen zu 47,15 bis 47,20 pC. (Berzelius hatte ihn = 47,10 pC. gefunden); er bestimmt hiernach das Atomgewicht des Borons = 11.

Bors. Bleioxyd.

Th. J. Herapath (1) hat die Verbindungen von Borsäure mit Bleioxyd untersucht. — *Einfach-bors. Bleioxyd* wird erhalten durch Fällen eines neutralen Bleisalzes mittelst Boraxlösung, und 12- bis 14stündiges Digeriren des Niederschlags mit starkem Aetzammoniak; es scheint sich auch zu bilden bei unvollständiger Fällung basisch-essigs. Bleioxyds durch Boraxlösung, oder bei Uebersättigung einer sauren Lösung eines der im Folgenden beschriebenen sauren bors. Bleioxydsalze mit starkem Aetzammoniak. Es bildet ein schweres, amorphes, weifses Pulver, welches in Wasser und Alkohol unlöslich, in verdünnter Salpetersäure und in kochender Essigsäure leicht löslich ist, und auf reichlich überschüssigen Zusatz von Ammoniak aus diesen Lösungen wieder unverändert gefällt wird; durch Schwefelsäure, Salzsäure und kochende Lösungen der fixen Alkalien wird es zersetzt. Seine Zusammensetzung ist $PbO, BO_3 + HO$; das Wasser beginnt bei 120 bis 150° zu entweichen, und bei anhaltender Erhitzung auf 230 bis 260° wird das Salz ohne Veränderung der Farbe vollkommen wasserfrei; vor dem Löthrohre giebt es bei Rothglühhitze ein farbloses Glas vom spec. Gew. 5,598. — *Anderthalb-bors. Bleioxyd* wird aus der kochenden Lösung eines Bleisalzes durch reichlich überschüssig zugesetzten Borax gefällt; es ist ein weifses Pulver, bei 100° getrocknet $2 PbO, 3 BO_3 + 4 HO$, und verliert bei 180 bis 200° getrocknet 2 HO; auch es giebt vor dem Löthrohr ein farbloses Glas, vom spec. Gew. 5,235. — *Zweifach-bors. Bleioxyd* wird erhalten durch Kochen eines der vorigen Salze, im frischgefällten und noch

(1) Phil. Mag. [3] XXXIV, 375; J. pr. Chem. XLVII, 225; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 579; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 254.

Bors. Bleioxyd.

feuchten Zustande, mit einer concentrirten Lösung von Borsäure; es ist ein leichtes, amorphes Pulver, bei 100° getrocknet $PbO, 2BO_3 + 4HO$; bei 200 bis 230° getrocknet, enthält es nur 1 At. Wasser; bei Rothglühhitze schmilzt es nur schwierig zu einer blasigen Glasmasse. — Wird eins der vorhergehenden Salze in mäſsig starker Salpetersäure bis zur Sättigung derselben gelöst, und die filtrirte Lösung bis zur Bildung eines Häutchens an der Oberfläche abgedampft, so setzen sich bei dem Erkalten unregelmäſsige, glänzende Krystalle ab, welche über 120° erwärmt undurchsichtig werden, etwas decrepitiren, und Wasser und Spuren salpetriger Dämpfe geben, bei Rothglühhitze aber unter Entwicklung salpetriger Dämpfe ein farbloses Glas bilden. Herapath konnte die Zusammensetzung dieser Krystalle nicht mit Sicherheit ermitteln, hält sie jedoch für $PbO, BO_3 + PbO, NO_5 + HO$. — Eine Verbindung von Chlorblei mit bors. Bleioxyd wurde einmal zufällig erhalten, durch Versetzen einer heiſsen Lösung von Borax mit einer siedenden concentrirten Lösung von Chlorblei, Filtriren der noch heiſsen Mischung und Auswaschen des auf dem Filter zurückbleibenden weiſsen flockigen Niederschlags mit lauem Wasser. Dieser Niederschlag bestand aus mikroscopischen nadelförmigen Krystallen; über Schwefelsäure getrocknet war er $PbO, BO_3 + PbCl + HO$, bei 120 bis 150° getrocknet wasserfrei. Er wurde nicht durch kaltes, wohl aber langsam durch kochendes Wasser in die beiden einzelnen Salze zerlegt; er löste sich leicht in heiſser verdünnter Salpetersäure, aus welcher Lösung bei dem Erkalten Chlorblei sich ausschied; bei schwacher Rothglühhitze schmolz er zu einer klaren amberfarbigen Masse, welche bei dem Erkalten ein fast farbloses Glas gab; auf Kohle oder in offener Platinschale zum Rothglühen erhitzt, schmolz er unter Ausstoſsung weiſser Dämpfe, wurde immer zähflüssiger, und gab dann beim Abkühlen ein undurchsichtiges Glas. Spätere Versuche, diesen Körper wieder darzustellen, gelangen nicht.

Phosphor. Phosphorsäure.

L. Thompson (1) empfiehlt zur Darstellung reiner Schwefelsäure (Behufs der Anwendung im Marsh'schen Apparat) und reiner Phosphorsäure, feingepulverten Gyps oder Knochenerde mit Wasser anzurühren und mit Oxalsäure zu zersetzen; bei dem Eindampfen werde die etwa überschüssige Oxalsäure zersetzt, und man erhalte reine, namentlich metallfreie Säuren.

Phosphors. Salze.

Kühn (2) hat eine grofse Anzahl Versuche mitgetheilt über das Gewicht und die Zusammensetzung der Niederschläge, welche aus verschiedenen löslichen Salzen mit gewöhnlichem phosphors. Natron entstehen. Die Zusammensetzung ist meist nicht vollständig untersucht, und die Formeln, welche Kühn aufgestellt hat, sind gröfstentheils höchst unwahrscheinlich; wir müssen hinsichtlich der Einzelnheiten dieser Abhandlung, welche nicht wohl einen Auszug zuläfst, auf die unten angeführten Zeitschriften verweisen.

Phosphors. Natron.

R. F. Marchand (3) bestätigte, dafs der Wassergehalt des gewöhnlichen phosphors. Natrons durch die Formel 2 NaO, HO, PO_5 + 24 HO ausgedrückt sei, in Uebereinstimmung mit den meisten früheren Analysen dieses Salzes und zur Widerlegung von Malaguti's Angabe, dasselbe enthalte 2 At. Wasser mehr. Marchand fand auch, dafs das bei niedrigerer Temperatur (0°) krystallisirte Salz denselben Wassergehalt besitzt.

Phosphors. Kalk.

Untersuchungen über krystallisirte Phosphate von Kalk und von Manganoxydul hat Bödeker (4) mitgetheilt. — Wenn man eine Lösung von Chlorcalcium mit etwas überschüssigem phosphors. Natron fällt, die Flüssigkeit mit dem Niederschlage in zwei etwa gleiche Theile theilt, dem einen Theile so viel Salpetersäure oder Salzsäure zusetzt,

(1) Pharm. J. Trans. VIII, 523; Pharm. Centr. 1849, 653. — (2) Arch. Pharm. [2] LIX, 129; Pharm. Centr. 1849, 737. 764; Chem. Gaz. 1850, 28. 50. — (3) J. pr. Chem. XLVI, 172; Pharm. Centr. 1849, 237. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 206; Pharm. Centr. 1849, 282; Chem. Gaz. 1849, 138.

Phosphors. Kalk.

als eben zur Auflösung des Niederschlags in der Kälte nothwendig ist, und dann den andern Theil zusetzt, so verändert sich bei ruhigem Stehen in der Kälte nach etwa 48 Stunden der amorphe Niederschlag allmälig in zarte weifse Blättchen, welche unter dem Mikroscop sehr dünne, tafelförmige, rhombische Prismen zeigen. Diese Blättchen sind, mit Wasser rein ausgewaschen, 2 CaO, HO, PO_5 + 4 HO (1); sie verlieren kein Wasser bei dem Trocknen über Chlorcalcium oder Schwefelsäure, 4 At. bei 150°, das fünfte erst nahe bei der Glühhitze; bei dem Kochen mit Wasser werden sie aufgelockert, opak und zersetzt, unter Bildung einer Lösung von saurem phosphors. Kalk.

Phosphors. Manganoxydul.

Durch Fällung einer Lösung von schwefels. Manganoxydul mit überschüssigem phosphors. Natron und partielle Auflösung des Niederschlags in Salzsäure erhält man auf dieselbe Weise, wie eben für das Kalksalz angegeben wurde, krystallisirtes phosphors. Manganoxydul in fast farblosen Tafeln, die einen schwachen Stich ins Hellrothe zeigen, starken Glanz haben, und zum Theil schon mit blofsem Auge als tafelförmige gerade rhombische Prismen, meistens mit abgestumpften schärferen Prismakanten, erkennbar sind. Sie sind 2 MnO, HO, PO_5 + 6 HO, und zersetzen sich bei dem Kochen mit Wasser wie das Kalksalz.

Phosphors. Thonerde.

H. Ludwig (2) hat Untersuchungen über die gewöhnlich-phosphors. Thonerde angestellt, und ist dabei zu fol-

(1) Dieselbe Zusammensetzung fand Wöhler (Ann. Ch. Pharm. LI, 437) für die unter dem Namen Belugensteine bekannten Concretionen aus der Hausen des kaspischen Meeres. — Percy (Phil. Mag. [3] XXVI, 194) hatte durch Einleiten von Kohlensäure in frisch gefällten und mit Wasser angerührten phosphors. Kalk und freiwilliges Verdunstenlassen der klaren Lösung feine Schuppen erhalten, für deren Zusammensetzung er 2 CaO, HO, PO_5 + 5 HO angab. Er hat jetzt (Chem. Gaz. 1849, 162) gefunden, dafs er sich in der Angabe des Wassergehalts geirrt hat, und dafs auch diese Verbindung nach der Formel 2 CaO, HO, PO_5 + 4 HO zusammengesetzt ist. Weiter berichtet er, auch phosphors. Magnesia auf diese Art in schönen, in warmer Luft verwitternden Krystallen dargestellt, aber noch nicht analysirt zu haben. — (2) Arch. Pharm. [2] LIX, 19; Pharm. Centr. 1850, 109.

Phosphors. Thonerde.

genden Resultaten gelangt. Der Niederschlag, welchen überschüssiges gewöhnlich-phosphors. Natron (2 NaO, HO, PO_5 + 24 HO) in Kalialaunlösung hervorbringt, ist nicht anderthalbfach-phosphors. Thonerde, selbst nicht im frischgefällten wasserhaltigen Zustande, sondern besitzt nach dem gehörigen Auswaschen mit kaltem Wasser, Trocknen und Glühen die Formel 8 Al_2O_3, 9 PO_5. Durch Auflösen in Salzsäure und Fällen der Lösung mit Ammoniak verliert diese Verbindung $\frac{1}{9}$ ihrer Phosphorsäure, welche nebst einer geringen Menge von Thonerde gelöst bleibt; der entstehende Niederschlag ist im lufttrocknen Zustande ammoniakhaltig, er zeigt nach dem Glühen die Zusammensetzung Al_2O_3, PO_5, im wasserhaltigen Zustande besitzt er (abgesehen vom Ammoniakgehalte) die Zusammensetzung des von Hermann (1) analysirten Gibbsits. Durch Auflösen der $\frac{3}{2}$-phosphors. Thonerde in Salzsäure und Fällung der Lösung mittelst überschüssigen essigs. Natrons in der Siedehitze entsteht ein Niederschlag, der im geglühten Zustande entweder Al_2O_3, PO_5 oder 16 Al_2O_3, 15 PO_5 ist; $\frac{1}{3}$ bis $\frac{5}{18}$ PO_5 bleiben in Lösung, aber alle Thonerde findet sich im Niederschlage. Eine Auflösung der $\frac{3}{2}$-phosphors. Thonerde in Aetznatronlauge giebt beim Vermischen mit Essigsäure bis zu schwach saurer Reaction bei gewöhnlicher Temperatur einen Niederschlag, der nach dem Glühen 16 Al_2O_3, 15 PO_5 ist. Aus einer Auflösung der $\frac{3}{2}$-phosphors. Thonerde oder von Al_2 O_3, PO_5 in Aetznatronlauge wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung oder durch überschüssiges Schwefelammonium die Thonerde als ein sehr basisches phosphors. Salz gefällt, welches leichter in Essigsäure löslich ist, als 8 Al_2O_3, 9 PO_5 oder Al_2O_3, PO_5; ein grofser Theil der Phosphorsäure bleibt in der Lösung zurück.

Phosphors. Bleioxyd.

Gerhardt (2) hat seine Untersuchungen hinsichtlich des Doppelsalzes von salpeters. und phosphors. Bleioxyd aus-

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 und 1848, 1216. — (2) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 234; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 83.

führlicher mitgetheilt, welches sich bei dem Zusatz von phosphors. Natron zu überschüssigem salpeters. Bleioxyd bildet. Das Wesentliche davon haben wir nach seinen vorläufigen Angaben schon im vorigen Jahresbericht, S. 345, mitgetheilt.

Phosphors. Doppelsalze.

H. Rose (1) hat Untersuchungen über eine Reihe unlöslicher gewöhnlich-phosphors. Doppelsalze, welche ein Alkali und eine alkalische Erde enthalten, mitgetheilt. Diese Doppelsalze bilden sich, unter Entweichen von Kohlensäure, bei dem Erhitzen einer pyrophosphors. Erde mit kohlens. Alkali; sie sind schwierig rein zu erhalten. Bei Anwendung von überschüssigem kohlens. Alkali kann das entstehende Doppelsalz selbst wieder zersetzt und kohlens. Erde beigemischt werden; bei Anwendung von zu wenig kohlens. Alkali erhält man die Verbindung mit überschüssiger phosphors. Erde gemengt; zum Theil hängt die Zusammensetzung der Verbindung von dem längeren oder kürzeren Auswaschen ab. Die Verbindungen wurden meistens so dargestellt, dafs 1 Atom der pyrophosphors. Erde mit 1 Atom kohlens. Alkali innigst gemengt, und das Gemenge so lange geglüht wurde, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand; die geglühte Masse war dadurch weder geschmolzen noch zusammengesintert; sie wurde einige Zeit mit Wasser erhitzt und mit heifsem Wasser ausgewaschen. Letzteres erforderte meistens lange Zeit und war in einigen Fällen kaum zu beendigen; in den letztern Fällen wurde das ausgewaschene Alkali durch ein Aequivalent an Wasser ersetzt. Die möglichst gut ausgewaschenen Verbindungen wurden bei 100° getrocknet; unter dem Mikroscop zeigten fast alle krystallinische Structur. Die Darstellungen und Analysen wurden von Weber ausgeführt. Die Zusammensetzung aus 1 Atom Alkali und 2 Atomen Erde

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 288; Berl. Acad. Ber. 1849, 181; Pharm. Centr. 1849, 529; J. pr. Chem. XLVIII, 78; Instit. 1849, 529. Die Bildung eines löslichen und eines unlöslichen phosphors. Doppelsalzes mit Kalk und Kali auf nassem Weg behaupteten Saussure und Berthollet (L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 215).

auf 1 Atom Phosphorsäure ergaben annähernd das Kali-Kalksalz, das Natron-Kalksalz (wenn bei der Darstellung der pyrophosphors. Kalk und das kohlens. Natron in dem erforderlichen Verhältnifs genommen wurden), und das Lithion-Kalksalz; abweichendere Resultate das Kali-Strontiansalz, das Natron-Strontiansalz, das Kali-Barytsalz, das Natron-Barytsalz, das Kali-Magnesia- und das Natron-Magnesiasalz. — Bei dem Glühen der (pyro-) phosphors. Erden mit den Chlormetallen der Alkalien wird aus diesen bei dem Zutritt der feuchten Luft Chlor als Chlorwasserstoff ausgetrieben, und es bilden sich ähnliche Verbindungen wie die im Vorstehenden besprochenen; auf nassem Wege bilden sich diese aber nicht, sofern saure Auflösungen, welche phosphorsaure Erden gemeinschaftlich mit Alkalien enthalten, mit Ammoniak einen Niederschlag geben, welcher kein Alkali enthält. — Eine andere Art phosphors. Doppelsalze scheint noch zu existiren, welche in Wasser auflöslich sind, und vielleicht 2 Atome Alkali und 1 Atom einer Erde auf 1 Atom Phosphorsäure enthalten; es scheint hierauf zu beruhen, dafs bei schwachem Glühen von überschüssigem pyrophosphors. Natron mit kohlens. Kalk eine Masse entsteht, in deren wässrigem Auszuge phosphors. Kalk enthalten ist.

Phosphors. Doppelsalze.

Metaphosphorsäure.

Untersuchungen über die verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure hat Fleitmann (1) mitgetheilt. — Er bespricht zuerst das Vermögen der Phosphorsäure im Allgemeinen, in verschiedenen Modificationen aufzutreten, und wie sich dieses Vermögen nach zwei verschiedenen Richtungen hin ausspricht : in der Bildung gleich zusammengesetzter Säuren von verschiedenem Sättigungsvermögen und in der Bildung verschiedener Säuren von derselben Sättigungscapacität, wie denn ganz verschiedenartige Säuren als Modificationen der Metaphosphorsäure erkannt worden sind.

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 233. 338; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1849, 229; J. pr. Chem. XLIX, 224; Pharm. Centr. 1850, 10; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 231; Instit. 1850, 75; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 149.

Metaphosphorsäure.

Fleitmann betrachtet die verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure als auf Polymerie beruhend, und schlägt eine dieser Ansicht entsprechende Nomenclatur für dieselben vor. Er unterscheidet :

Monometaphosphorsäure	in den Verbindungen	$PO_5 + RO$
Dimetaphosphorsäure	" " "	$2\ PO_5 + 2\ RO$
Trimetaphosphorsäure	" " "	$3\ PO_5 + 3\ RO$
Tetrametaphosphorsäure	" " "	$4\ PO_5 + 4\ RO$
Hexametaphosphorsäure	" " "	$6\ PO_5 + 6\ RO$

Darüber, welche Zusammensetzung und Benennung einer Modification der Metaphosphorsäure beizulegen sei, urtheilt Fleitmann vorzugsweise aus dem Verhältnifs, nach welchem sich die Basen in einem Doppelsalz vorfinden. Die von ihm und Henneberg untersuchte (1) Modification bildet nur solche Doppelverbindungen, in welchen 2 At. einer Basis auf 1 At. einer anderen enthalten sind, von der allgemeinen Formel $2\ RO, R'O + 3\ PO_5$; er bezeichnet sie hiernach als Trimetaphosphorsäure.

Fleitmann hat zunächst die Modification der Metaphosphorsäure in denjenigen Salzen untersucht, welche Maddrell (2) durch Erhitzen einer Basis oder einer Salzverbindung derselben mit einem Ueberschufs von wässriger Phosphorsäure als unlösliche Verbindungen erhielt. Bei Versuchen, das Maddrell'sche Kupferoxydsalz mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen, zeigte sich, dafs dieses Salz der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs mit der gröfsten Hartnäckigkeit widersteht, dafs es aber leicht durch Behandlung mit einer Lösung von Schwefelammonium, schwieriger mit Schwefelnatrium und Schwefelkalium zersetzt wird, wobei sich Salze bilden, welche ebenso leicht als die der Trimetaphosphorsäure krystallisiren, von denen sie jedoch ganz verschieden sind; die in diesen Salzen enthaltene Säure nennt Fleitmann *Dimetaphosphorsäure*, weil in ihren Doppelsalzen stets 1 At. einer Basis

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 357. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 355.

mit 1 At. einer andern enthalten ist, und ihren Verbindungen hiernach die allgemeine Formel 2 RO + 2 PO_5 zukommt.

Metaphosphorsäure.

Den Ausgangspunkt für Fleitmann's Untersuchung der Dimetaphosphorsäure, Maddrell's metaphosphors. Kupferoxyd, lehrt der erstere auf folgende Weise als die sicherste zu bereiten : Auf 5 At. Phosphorsäure (die in einer Lösung von bekanntem Gehalt angewandt werden) nimmt man 4 At. Kupferoxyd; letzteres bei Darstellung kleinerer Quantitäten als salpeters. Kupferoxyd, bei Darstellung gröfserer als feingepulvertes reines Kupferoxyd (in dem letzteren Falle mufs die Verbindung des Kupferoxyds mit der wässrigen Phosphorsäure vollständig bewirkt werden, ehe die Mischung eingedampft und weiter erhitzt wird, was durch einen Zusatz von wenig Salpetersäure sehr befördert wird). Bei dem Eindampfen trübt sich die anfangs klare Lösung des Kupferoxyds in der wässrigen Phosphorsäure bald; aus der dickflüssigen Masse scheidet sich zuerst ein intensiv blaues amorphes Salz der gewöhnlichen Phosphorsäure aus, 2 CuO, HO, PO_5; bei weiterer Erhitzung löst sich dieses wieder theilweise und es scheidet sich nun hellblaues pulveriges pyrophosphors. Kupferoxyd aus, 2 CuO, PO_5 ; bei noch mehr gesteigerter Temperatur beginnt unter lebhaftem Spritzen die Bildung des *dimetaphosphors. Kupferoxyds.* Während der Ausscheidung des letztern mufs man es mit einem Platinspatel fleifsig von den Wänden des Gefäfses ablösen; man erhitzt bis etwa 350°; die Operation ist beendigt, wenn die überschüssige Metaphosphorsäure in dicken Wolken zu verrauchen beginnt. Das dimetaphosphors. Kupferoxyd wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, so lange das Waschwasser noch mit Lackmus reagirt. So erhält man dieses Salz pulverig und undeutlich krystallinisch; deutlicher krystallinisch erhält man es, wenn man etwas mehr Phosphorsäure, als oben angegeben wurde, anwendet, und das bei der starken Glühhitze einer Berzelius'schen Lampe in

Metaphosphorsäure.

der überschüssigen Phosphorsäure wieder gelöste dimetaphosphors. Kupferoxyd sehr allmälig und so erkalten läfst, dafs die überschüssige Phosphorsäure frei verdampfen kann, wo sich dann das Salz, namentlich bei leichtem Bewegen der Masse mit einem Platinspatel, in glänzenden Kryställchen ausscheidet. Das dimetaphosphors. Kupferoxyd, 2 CuO, 2 PO_5, ist bläulich weifs, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in den meisten, selbst concentrirten Säuren und Alkalien; nur von Ammoniak und von concentrirter Schwefelsäure in der Hitze wird es ziemlich leicht gelöst, von letzterer unter Umwandlung der Säure in gewöhnliche Phosphorsäure. (Ueber das Kupferoxydsalz vergleiche weiter S. 238.)

Das dimetaphosphors. Kupferoxyd wird durch Schwefelnatriumlösung in der Kälte nicht merklich, bei erhöhter Temperatur aber (noch unter dem Siedepunkt) mit Leichtigkeit zersetzt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte und durch Digeriren mit fein gepulvertem dimetaphosphors. Kupferoxyd von etwas Schwefelnatrium befreite Flüssigkeit kann nicht durch Erkalten zum Krystallisiren gebracht werden; durch Abdampfen erhält man daraus undeutliche spiefsige Krystalle, durch allmäligen Zusatz von Weingeist schöne lange Nadeln von *dimetaphosphors. Natron*. Die Krystalle sind 2 NaO, 2 PO_5 + 4 HO; sie lösen sich in 7,2 Theilen Wasser, gar nicht in starkem, kaum merklich in sehr verdünntem Weingeist; sie verlieren bei 100° das Wasser vollständig und das wasserfreie Salz nimmt an der Luft mit Begierde, und bei dem Befeuchten unter Erhitzung, wieder Wasser auf. Das Salz schmilzt bei anfangender Glühhitze, und liefert dann bei raschem Abkühlen gewöhnliches unkrystallisirbares metaphosphors. Natron. Die Lösung des Salzes reagirt neutral, und hält sich in der Kälte ohne Zersetzung; bei längerem Kochen tritt saure Reaction und Uebergang der Säure in gewöhnliche Phosphorsäure ein; rasch findet dieser Uebergang bei dem Kochen mit Säuren statt. — *Dimetaphosphors. Kali* wird auf dieselbe

Metaphosphorsäure.

Art wie das Natronsalz in Krystallen dargestellt, welche 2 KO, 2 PO_5 + 2 HO sind und sich in 1,2 kaltem oder heifsem Wasser lösen; das Salz wird durch schwache Glühhitze wie durch Schmelzen (welches erst bei anfangender Glühhitze eintritt) in Wasser und schwachen Säuren vollkommen unlöslich, und die Säure in ihm ist dann die, welche in dem unlöslichen metaphosphors. Natron enthalten ist. — *Dimetaphosphors. Ammoniumoxyd* wird in gleicher Weise erhalten wie die vorigen (die Zersetzung des Kupferoxydsalzes durch Schwefelammonium wird bedeutend beschleunigt, wenn man einen geringen Ueberschufs von caustischem Ammoniak anwendet); es krystallisirt wasserfrei (2 NH_4O, 2 PO_5) in kurzen Prismen des monoklinometrischen Systems, löst sich in 1,15 kaltem oder heifsem Wasser, und in verdünntem Weingeist leichter als das Natron- oder Kalisalz (wefshalb man bei der Krystallisation mittelst Weingeist ziemlich concentrirte wässrige Lösungen anwenden mufs). Werden die Krystalle längere Zeit auf 200 bis 250° erhitzt, so werden sie, ohne Aenderung des Gewichts, von den Kanten aus weifs und undurchsichtig, wobei die Säure in die im unlöslichen metaphosphors. Natron enthaltene Modification übergeht; selbst durch starkes Glühen kann nicht alles Ammoniak ausgetrieben werden.

Durch Mischung eines der vorhergehenden löslichen Alkalisalze mit einem Ueberschufs von salpeters. Silberoxyd scheidet sich *dimetaphosphors. Silberoxyd* als krystallinischer Niederschlag, aus verdünnten Lösungen in Kryställchen, 2 AgO, 2 PO_5, aus; es schmilzt bei schwacher Glühhitze und erstarrt zu einem klaren, durchsichtigen, in Wasser vollkommen unlöslichen Glase. — Entsprechend nach Darstellung und Zusammensetzung ist das *dimetaphosphors. Bleioxyd*, welches stets mit geringen Quantitäten von salpeters. Bleioxyd verunreinigt ist, von dem es sich durch Behandeln mit Wasser nicht befreien läfst. — *Dimetaphosphors. Baryt* scheidet sich auf Zusatz von überschüssigem Chlorbaryum zu einer ziemlich concentrirten Lösung des

Metaphosphorsäure.

Natronsalzes bald in kleinen spiefsigen Krystallen, bei Anwendung von dimetaphosphors. Natron sogleich als wenig krystallinischer Niederschlag aus; er ist sehr schwer löslich in Wasser, und wird durch Säuren (mit Ausnahme concentrirter Schwefelsäure) selbst bei dem Kochen nur wenig angegriffen. Das krystallisirte Salz ist 2 BaO, 2 PO_5 + 4 HO (das Wasser entweicht selbst bei 150° nicht vollständig), und hat also dieselbe Zusammensetzung wie der trimetaphosphors. Baryt, von dem es übrigens verschieden ist, sofern ersteres bei Digestion mit kohlens. Natron dimetaphosphors., letzterer hingegen trimetaphosphors. Natron giebt. — *Dimetaphosphors. Kalk* scheidet sich bei Vermischung von dimetaphosphors. Natron oder Kali (bei Anwendung des Ammoniumoxydsalzes mischt sich ein Doppelsalz bei) mit überschüssigem Chlorcalcium als krystallinischer Niederschlag aus, welcher die Zusammensetzung 2 CaO, 2 PO_5 + 4 HO hat.

Setzt man zu einer concentrirten Lösung von dimetaphosphors. Natron schwefels. Kupferoxyd, so bleibt die Mischung lange vollkommen klar; durch Verdunsten an der Luft oder auf Zusatz von Weingeist setzt sich *dimetaphosphors. Kupferoxyd* ab, welches, einmal gebildet, vollkommen unlöslich ist. Aus einer Mischung ziemlich concentrirter Lösungen von Kupferchlorid und dimetaphosphors. Natron setzen sich nach einigem Stehen oder auf geringen Zusatz von Weingeist rundliche Kryställchen ab, 2 CuO, 2 PO_5 + 8 HO. — In derselben Weise kann *dimetaphosphors. Manganoxydul* in röthlich weifsen, und *dimetaphosphors. Zinkoxyd* in farblosen Krystallen von entsprechender Zusammensetzung, 2 RO, 2 PO_5 + 8 HO, erhalten werden. Die eben so dargestellte krystallisirte *dimetaphosphors. Magnesia* scheint 2 MgO, 2 PO_5 + 9 HO zu sein. — In derselben Weise lassen sich auch Verbindungen der Dimetaphosphorsäure mit Strontian, Eisenoxydul, Nickeloxydul und Kobaltoxydul erhalten, die indefs nicht näher untersucht wurden.

Metaphosphorsäure.

Die Dimetaphosphorsäure besitzt grofse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen, in welchen stets gleichviel Aequivalente der beiden Basen enthalten sind. — Bei Mischung von concentrirten Lösungen des Natron- und Kalisalzes mit Chlorkalium oder Chlornatrium scheidet sich sogleich oder bald *dimetaphosphors. Natron-Kali* als ein Krystallmehl aus; durch Abdunsten der wässrigen Lösung kann es in gröfseren Krystallen erhalten werden. Krystallisirt ist es NaO, KO, 2 PO_5 + 2 HO (das Wasser entweicht selbst bei 150° nur theilweise); es löst sich in dem 24 fachen Gewicht Wasser. — Durch Mischen der Lösungen von Natron- und Ammoniumoxydsalz und Krystallisirenlassen durch Verdunsten an der Luft oder Zusatz von Alkohol erhält man Krystalle von *dimetaphosphors. Natron-Ammoniumoxyd*, NaO, NH_4O, 2 PO_5 + 2 HO (das Krystallwasser entweicht bei 110° vollständig). — Aus einer Mischung der Lösungen gleicher Aequivalente des Kali- und des Ammoniumoxydsalzes krystallisiren nach einander verschiedene Salze; das zuerst sich ausscheidende betrachtet Fleitmann als 2 KO, 2 PO_5 + 2 HO, worin ein Theil von KO durch NH_4O vertreten sei, das zuletzt sich ausscheidende als 2 NH_4O, 2 PO_5, worin ein Theil von NH_4O durch KO vertreten sei. — Wird das oben (S. 237) beschriebene unlösliche dimetaphosphors. Bleioxyd mit einem Ueberschufs von dimetaphosphors. Ammoniumoxyd behandelt, so verwandelt es sich in deutliche Kryställchen von *dimetaphosphors. Bleioxyd-Ammoniumoxyd*. Letzteres Salz scheidet sich auch sogleich ab bei Mischung von salpeters. Bleioxyd mit hinreichend überschüssigem dimetaphosphors. Ammoniumoxyd; es ist lufttrocken PbO, NH_4O, 2 PO_5, in Wasser schwer löslich, wird durch Säuren nur schwierig angegriffen, und verliert bei 150° nichts an Gewicht. Auf gleiche Weise wird ein Doppelsalz mit Bleioxyd und Natron erhalten, welches sich aber leicht wieder zersetzt und bei der Analyse nicht übereinstimmende Resultate ergab. — Der Niederschlag von Chlorcalcium mit dimetaphosphors. Am-

Metaphosphorsäure.

moniumoxyd ist stets ammoniakhaltig; durch Anwendung eines Ueberschusses des Ammoniumoxydsalzes und Krystallisation mittelst Weingeist erhält man *dimetaphosphors. Kalk-Ammoniumoxyd* in spiefsigen Krystallblättchen, $CaO, NH_4O, 2\,PO_5 + 2\,HO$, welche in Wasser schwer löslich sind. — Aus ziemlich concentrirten Lösungen von 2 Aeq. dimetaphosphors. Ammoniumoxyd und 1 Aeq. Kupferchlorid scheidet sich auf Zusatz von Weingeist *dimetaphosphors. Kupferoxyd-Ammoniumoxyd* in blauen, verworrenen, nadelförmigen Krystallen aus, gewöhnlich als $CuO, NH_4O, 2\,PO_5 + 4\,HO$ (dessen Krystallwasser theilweise bei gewöhnlicher Temperatur, zur Hälfte bei 100° entweicht), unter gewissen nicht näher ermittelten Umständen mit nur halb so viel Krystallwasser und dann als luftbeständiges Salz. — Noch viele andere Doppelsalze der Dimetaphosphorsäure existiren, welche indefs weniger vollständig untersucht wurden.

Bei dem Erhitzen einer Manganoxydulverbindung mit überschüssiger Phosphorsäure bildet sich, gerade so wie es bei dem dimetaphosphors. Kupferoxyd (S. 235) der Fall ist, *wasserfreies dimetaphosphors. Manganoxydul;* dieses ist röthlich-weifs und besitzt dieselbe characteristische Unlöslichkeit wie das Kupferoxydsalz; es wird durch Schwefelalkalien wenig angegriffen; bei Digeriren mit einer Lösung von kohlens. Natron giebt es dimetaphosphors. Natron. — *Wasserfreies dimetaphosphors. Zinkoxyd* bildet sich auf dieselbe Art als weifses undeutlich krystallisirtes Pulver, löst sich in überschüssiger Phosphorsäure wieder auf, wenn es damit bis zur Rothglühhitze erhitzt wird, und kann dann durch langsames Abkühlen und fleifsiges Umrühren in deutlichen Kryställchen erhalten werden.

Welche Modification der Metaphosphorsäure in den auf entsprechende Art dargestellten Verbindungen mit Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Magnesia, Baryt, Strontian und Kalk (welchen allen die empirische Formel RO, PO_5 zukommt) enthalten ist, war nicht zu ermitteln, weil es nicht gelang, die darin enthaltene Säure auf andere Basen zu übertragen.

Metaphosphorsäure.

Bei dem Erhitzen von Bleioxyd mit überschüssiger Phosphorsäure löst sich das ausscheidende Salz in der überschüssigen Säure eher wieder auf, als man sicher sein kann, dafs es wirklich ein metaphosphors. ist. Bei allmäligem Abkühlen der klar geschmolzenen Mischung erhält man aber grofse durchsichtige prismatische Krystalle, welche gleichviel Aequivalente Bleioxyd und Phosphorsäure enthalten, in Wasser fast vollkommen unlöslich sind, und durch Kochen mit Säuren leichter als die im Vorhergehenden besprochenen unlöslichen metaphosphors. Verbindungen zersetzt werden. Dieses Salz wird durch Schwefelalkalien schon in der Kälte leicht zersetzt, unter Bildung von unkrystallisirbaren Alkalisalzen. Das so entstehende Natronsalz ist in Verbindung mit Wasser zähe und elastisch, und bildet mit vielem Wasser eine schleimige, nicht filtrirbare Masse; eingetrocknet giebt es eine durchsichtige, rissige, nicht hygroscopische Masse. Mit den Lösungen der alkalischen Erden geben diese Alkalisalze elastische Niederschläge. Fleitmann hält es für wahrscheinlich, dafs die in jenem Bleioxydsalz und diesen Alkalisalzen enthaltene Säure *Tetrametaphosphorsäure* sei, und diesen Salzen die Formel 4 RO, 4 PO_5 zukomme. Bei Zusammenschmelzung von dimetaphosphors. Kupferoxyd mit mehr als seinem Aequivalent an dimetaphosphors. Natron und allmäligem Abkühlen scheiden sich drei Salze ab : trimetaphosphors. Natron, welches sich durch Wasser leicht ausziehen läfst, dimetaphosphors. Kupferoxyd, und endlich ein Doppelsalz, welches Tetrametaphosphorsäure enthält. Die Abscheidung der ersteren beiden wird verhindert, wenn man bei dem Zusammenschmelzen etwa ein Viertel so viel freie Phosphorsäure zusetzt, als in den angewandten dimetaphosphors. Salzen enthalten ist, und bis 300° erhitzt; das Doppelsalz 2 CuO, 2 NaO, 4 PO_5 scheidet sich bei dieser Temperatur als bläulich-weifses, undeutlich krystallinisches Pulver aus; mit Schwefelnatriumlösung digerirt giebt es das elastisch-zähe Natronsalz. Letzteres bildet sich auch bei

Metaphosphorsäure.

Einwirkung von Schwefelnatrium auf die unlöslichen Salze, welche durch Erhitzung von Wismuthoxyd oder Cadmiumoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure erhalten werden.

Silberoxyd schmilzt so leicht wie Bleioxyd mit überschüssiger Phosphorsäure zu einem klaren Glase zusammen; aus der allmälig erkaltenden Mischung scheiden sich nur schwierig glänzende Krystallschüppchen ab, welche in Wasser unlöslich sind, und sich mit Schwefelnatriumlösung leicht zersetzen, unter Bildung von gewöhnlichem (zerfliefslichem) metaphosphors. Natron.

Das zerfliefsliche metaphosphors. Natron giebt mit überschüssigem Chlorammonium versetzt und auf Zusatz von Weingeist zu der Lösung einen syrupartigen Niederschlag, in welchem Natron und Ammoniumoxyd in sehr veränderlichen Verhältnissen enthalten sind. Fleitmann hält es für wahrscheinlich, dafs in dem gewöhnlichen (zerfliefslichen) metaphosphors. Natron *Hexametaphosphorsäure* enthalten sei (deren Verbindungen nach der Formel 6 RO, 6 PO_5 zusammengesetzt wären). — Als *Monometaphosphorsäure* betrachtet er die Säure in den unlöslichen metaphosphors. Alkalien, weil diese nicht in Doppelsalze einzugehen scheinen.

Die Entstehung der verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure, wie sie Fleitmann annimmt, wäre hiernach übersichtlich folgende: Die *Mono*metaphosphorsäure entsteht durch die Einwirkung der drei Alkalien; sie bildet sich immer, wenn gleiche Aequivalente von Kali und Phosphorsäure zusammen geglüht werden; in Verbindung mit Ammoniumoxyd entsteht sie durch Erhitzen des dimetaphosphors. Ammoniumoxyds auf 250°. — Die *Di*metaphosphorsäure entsteht durch Erhitzen gleicher Aequivalente von Phosphorsäure und Kupferoxyd, Zinkoxyd oder Manganoxydul. — Die *Tri*metaphosphorsäure entsteht nur durch Krystallisation einer geschmolzenen Mischung von gleichen Aequivalenten Phosphorsäure und Natron bei allmäligem Erkalten. — Die *Tetra*metaphosphorsäure entsteht durch die

Metaphosphorsäure.

Einwirkung von Bleioxyd, Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd, oder einer Mischung von gleichen Aequivalenten Kupferoxyd und Natron. — Die *Hexa*metaphosphorsäure entsteht bei dem Glühen von Phosphorsäurehydrat, bei dem raschen Abkühlen des geschmolzenen Natronsalzes, und bei Einwirkung des Silberoxyds.

Fleitmann bespricht endlich noch, wefshalb verschiedene Basen bei der Einwirkung auf Phosphorsäure die Entstehung verschiedener Modificationen der Metaphosphorsäure bedingen. Er glaubt, dafs dies davon abhängt, ob eine Basis unter den vorhandenen Umständen geneigt ist, zu 1, 2 oder mehr Atomen in Verbindung einzugehen. Das Kupferoxyd z. B. habe vorzugsweise Fähigkeit und Neigung, sich zu Doppelatomen zu gestalten.

Verbindungen des Phosphors mit Salzbildern.

Gladstone (1) hat Untersuchungen angestellt über die Verbindungen des Phosphors mit den Salzbildern. Dreifach-Chlorphosphor kann durch Einwirkung von Phosphor auf Eisen- oder Kupferchlorid, nicht aber durch Einwirkung auf Chlorblei erhalten werden. Fünffach-Bromphosphor wird bei 100° und unter Einwirkung eines Stromes trockner Luft in Dreifach-Bromphosphor und freies Brom zersetzt. — *Phosphoroxybromid*, PBr_3O_2, wird dargestellt durch Zersetzung von Fünffach-Bromphosphor in feuchter Luft, Erhitzen der entstehenden röthlichen, dicken Flüssigkeit zur Austreibung von Bromwasserstoff, und Destilliren bei etwa 180°, wo es als eine farblose, schwere, zwischen 170 und 200° siedende Flüssigkeit übergeht. Es mischt sich nicht mit Wasser, wird aber dadurch langsam zu Phosphorsäure und Bromwasserstoff zersetzt, gewöhnlich mit Hinterlassung einer kleinen Menge einer braunen harzigen Substanz; es ist löslich in Terpenthinöl, Aether und starker Schwefelsäure, und kann aus der letztern Lösung durch Wasser wieder ausgefällt werden; durch Salpetersäure wird es zersetzt, unter Entwicklung von Brom. Eine

(1) Phil. Mag. [3] XXXV, 345; J. pr. Chem. XLIX, 40.

Verbindungen des Phosphors mit Salzbildern.

Verbindung, welche dieselbe Zusammensetzung wie das flüssige Phosphoroxybromid zu haben scheint, entstand manchmal in geringer Menge und unter nicht genauer erforschten Umständen bei der Destillation von Dreifach-Bromphosphor oder von Phosphoroxybromid, wo sie in der Retorte zurückblieb, und bei der Einwirkung der Luft auf unvollkommen verschlossenen Fünffach-Bromphosphor; sie bildet farblose Krystalle, wird durch Wasser zersetzt, schmilzt und verdampft bei mäfsiger Hitze, erstarrt aber nach dem Schmelzen nicht wieder, sondern bleibt dann bei dem Abkühlen eine Flüssigkeit von den Eigenschaften des Phosphoroxybromids. — Durch Einwirkung von trocknem Schwefelwasserstoff auf Fünffach-Bromphosphor entsteht eine schwere, bei etwa 200° ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung nahezu der Formel $3 PBr_3 + PS_3$ entsprach, von welcher es aber Gladstone dahin gestellt sein läfst, ob sie nicht ein Gemenge zweier verschiedener Körper von nahe demselben Siedepunkt ist.

Phosphorchlorid.

Persoz und Bloch haben kurze Mittheilungen über Verbindungen des Phosphorchlorids mit verschiedenen Säuren veröffentlicht. — In einer ersten Mittheilung (1) geben sie Folgendes an. Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Phosphorchlorid bildet sich neben Phosphorsäure eine Verbindung, welche Chlor, Stickstoff und Sauerstoff enthält. Salpetrige Säure und Phosphorchlorid bilden wasserfreie Phosphorsäure und eine complicirte Verbindung aus Chlor, Stickstoff und Sauerstoff. Bei der Einwirkung von Salpetersäure oder salpetriger Säure auf Phosphorchlorür findet eine sehr heftige Explosion statt. Bei dem Ueberleiten der Dämpfe von Phosphorchlorid über schwefels. Quecksilberoxyd, welches in einer Glasröhre erwärmt wird, bildet sich eine Verbindung $PCl_5 + SO_3$ *(chlorophosphate acisulfurique)*; bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf wasserfreie Schwefelsäure bildet

(1) Compt. rend. XXVIII, 86; Pharm. Centr. 1849, 217.

Phosphorchlorid.

sich eine Verbindung $PCl_5 + 2 SO_3$ *(chlorophosphate biacisulfurique)*; diese Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, und haben feste Siedepunkte; mit Wasser behandelt werden sie zersetzt, zu Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlorwasserstoff. Leitet man reines und trockenes schwefligs. Gas zu Phosphorchlorid, so verbinden sich beide Körper zu einer weifsen flüchtigen Flüssigkeit (1), welche gereinigt die Zusammensetzung $PCl_5 + 2 SO_2$ besitzt *(chlorophosphate biacisulfureux)*; durch Wasser wird diese Verbindung zu Phosphorsäure, Chlorwasserstoff und schweflige Säure zersetzt. Bei dem Ueberleiten dampfförmigen Phosphorchlorids über eine Schicht wasserfreier Phosphorsäure tritt Verbindung zwischen beiden Substanzen ein, und bildet sich eine farblose Flüssigkeit, welche wahrscheinlich $PCl_5 + PO_5$ *(chlorophosphate aciphosphorique)* ist, und durch Wasser zu Chlorwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt wird (2). — In einer zweiten Mittheilung (3) geben sie an, noch folgende Verbindungen erhalten zu haben : eine Verbindung von Phosphorchlorid mit Wolframsäure, $PCl_5 + WO_3$ *(chlorophosphate acitungstique)*, welche über 0° flüssig ist, in einer Kältemischung aus Eis und Salz in

(1) Diese Verbindung wurde auch durch Kremers erhalten und genauer untersucht. Nach diesem bildet sich bei dem Ueberleiten trockner schwefliger Säure über Phosphorchlorid unter starker Wärmeentwicklung eine grünlich gefärbte Flüssigkeit, aus welcher bei der Rectification etwas schweflige Säure entweicht. Das Destillat hat die Zusammensetzung $PCl_3 + 2 SO_2$, das spec. Gew. 1,667 bei 14°, den Siedepunkt bei 100°; es ist wasserhell, zieht das Wasser mit Begierde an, belästigt die Augen und die Respirationsorgane sehr, und bricht das Licht stark. Es löst Jod mit rother Farbe, und auch Phosphorchlorid ziemlich reichlich, welches letztre bei ruhigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit in durchsichtigen quadratischen Tafeln fast vollständig wieder herauskrystallisirt. Bei dem Einleiten von schwefliger Säure absorbirt jenes Destillat noch 1 Aeq. derselben, welches indefs schon bei gewöhnlicher Temperatur wieder entweicht. (Ann. Ch. Pharm. LXX, 297; Pharm. Centr. 1849, 693.) — (2) Gerhardt (in seinen und Laurent's Compt. rend. des trav. chim., 1850, 61) glaubt, dafs diese Verbindung nichts anders als Phosphoroxychlorid (PCl_3O_2) sei. — (3) Compt. rend. XXVIII, 389.

Blättern krystallisirt, und bei 95° siedet; eine flüssige, unkrystallisirbare, bei 110° kochende Verbindung von Phosphorchlorid mit arseniger Säure; eine complicirte flüssige, bei 85° kochende Verbindung, welche durch Einwirkung des Phosphorchlorids auf Zweifach-Schwefelarsen (Realgar) erhalten wird.

Phosphormetalle.

Schrötter (1) hat Mittheilungen gemacht über die auf directem Wege darstellbaren Verbindungen des Phosphors mit den Metallen. Die Metalle (so weit thunlich in Pulverform, wie sie durch Reduction mit Wasserstoff erhalten werden) wurden auf einem Porcellanschiffchen in einer durch Quecksilber abgesperrten Glasröhre, die mit Phosphordampf gefüllt war, allmälig so weit erhitzt, bis Einwirkung erfolgte; in einigen Fällen war es nöthig, die bei der ersten Einwirkung gebildete Verbindung zu zerkleinern und sie noch einmal in Phosphordampf zu erhitzen. — Bei kaum beginnender Rothglühhitze verbinden sich mit Phosphor unter lebhafter Feuererscheinung Palladium, Platin, Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer, Mangan, Iridium; ohne Feuererscheinung Zink und Zinn, deren Verbindungen bei höherer Temperatur so wenig wie die der ersteren Metalle zerlegt werden; ohne Feuererscheinung auch Silber und Gold, deren Verbindungen mit Phosphor aber bei höherer Temperatur wieder zerlegt werden. — Genauer untersucht wurden : *Phosphorpalladium*, PdP; silberweifs, spröde und krystallinisch; spec. Gew. 8,25; zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und wird so vollständig zersetzt; wird durch Salpetersäure mit Leichtigkeit gelöst, durch Salzsäure nur schwach angegriffen. *Phosphorplatin*, PtP, ist grau, metallisch glänzend, vom spec. Gew. 8,77; zieht nicht aus der Luft Feuchtigkeit an, wird durch Salzsäure nicht, durch Salpetersalzsäure mit Leichtigkeit gelöst. *Phosphornickel*, Ni_2P, ist weifsgrau, krystallinisch, stark metallglänzend, vom spec. Gew. 5,99, in Salzsäure nicht, in Salpetersäure leicht löslich. *Phosphorkobalt*,

(1) Wien. Acad. Ber. 1849, Mai, 301.

Co_3P, ist dem Phosphornickel ähnlich, vom spec. Gew. 5,62. Bei wiederholter Einwirkung von Phosphor auf Kupfer bildet sich *Phosphorkupfer* Cu_4P; durch längeres Schmelzen desselben in einem mit Kohle ausgefüllten und wohl verschlossenen Tiegel wird es zu Cu_6P, welches glänzend, spröde und vom spec. Gew. 6,75 ist, von Salzsäure wenig geändert, von Salpetersäure leicht gelöst wird. *Phosphoreisen* Fe_2P, *Phosphormangan* Mn_6P (spec. Gew. 4,94; in Salzsäure nicht, in Salpetersäure leicht löslich), *Phosphoriridium* IrP, *Phosphorzink* Zn_3P (grau, spec. Gew. 4,76, in Salzsäure leicht löslich), *Phosphorzinn* Sn_2P (vollkommen weifs, in hohem Grade theilbar und spröde, vom spec. Gew. 6,56, in Salzsäure leicht löslich, durch Salpetersäure nicht verändert werdend), *Phosphorsilber* Ag_2P_3 (schwierig darzustellen, da bei einer etwas zu hohen Temperatur der Phosphor wieder entweicht; schwärzlichgrau, vom spec. Gew. 4,63; nicht in Salzsäure, leicht in Salpetersäure löslich), und *Phosphorgold* Au_2P_3 (mit derselben Vorsicht darzustellen; grau, vom spec. Gew. 6,67; Salzsäure verändert es nicht, Salpetersäure oxydirt den Phosphor unter Zurücklassung des Goldes) wurden gleichfalls untersucht.

Phosphormetalle.

Schwefel.

Brame (1) hat Untersuchungen und Betrachtungen über die verschiednen Zustände des Schwefels angestellt, hinsichtlich deren wir auf die Abhandlung selbst verweisen müssen. Sie lehnen sich an seine Ansichten über den Utrikularzustand der Materie (2) an, und erweitern die bisherigen positiven Kenntnisse über den Schwefel nicht wesentlich. Brame nimmt an, dafs der Schwefel nur zwei verschiedene Zustände annehmen könne, aber er verschiebt es auf spätere Zeit, sich über diese bestimmter auszusprechen.

Unterschwefligs. Natron.

Eine Abhandlung Faget's (3) über die Darstellung des unterschwefligs. Natrons enthält nichts bemerkenswerthes Neues.

(1) Instit. 1849, 394. — (2) Vergl. S. 11 dieses Jahresberichts. — (3) J. pharm. [3] XV, 333.

Schwefligs. Salze.

Danson (1) hat mehrere Salze der schwefligen Säure untersucht. — *Schwefligs. Kali* stellte er dar durch Einleiten der Säure in wässriges Kali, bis die Flüssigkeit stark nach der ersteren roch; die mit Aether versetzte Flüssigkeit setzte in einem wohlverschlossnen Gefäfs während einiger Wochen einen weifsen krystallinischen Niederschlag ab, dessen Gehalt an Säure der Formel $KO, SO_2 + HO$ entsprach. — Durch Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, welches frisch gefälltes Chromoxyd suspendirt enthielt, bis zur Bildung einer klaren grünen Auflösung, und nachheriges Kochen wurde *schwefligs. Chromoxyd* als ein grünes Pulver von der Zusammensetzung $2\,Cr_2O_3, 3\,SO_2 + 16\,HO$ erhalten. — *Schwefligs. Lithion* wurde dargestellt durch Einwirkung von schwefliger Säure auf in Wasser suspendirtes kohlens. Lithion, und Zusatz von Alkohol zu der entstehenden Lösung oder Kochen derselben, wo weifse federige Krystalle, $LiO, SO_2 + 6\,HO$, sich abscheiden. — *Schwefligs. Wismuthoxyd* wurde dargestellt durch anhaltende Einwirkung (unter öfterem Schütteln) wässriger schwefliger Säure auf frisch gefälltes Wismuthoxyd; der strohgelbe Niederschlag wird bei dem Trocknen fast weifs; er ist BiO_3, SO_2.

Schwefelsäure.

Hinsichtlich der Darstellung von Schwefelsäure vergl. S. 229.

Bineau (2) hat die Resultate seiner früheren Versuche (3) über das spec. Gew. der Mischungen von Schwefelsäure und Wasser in folgende Tabelle übersichtlicher zusammengestellt, wo A das spec. Gew. nach Graden des Baumé'schen Aräometers, B dasselbe auf das des Wassers als Einheit bezogen, C den zugehörigen Procentgehalt an

(1) Chem. Soc. Qu. J. II, 205; Pharm. Centr. 1849, 891; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 228; Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 243. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVI, 123; J. pharm. [3] XV, 145; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 226; Pharm. Centr. 1849, 457. — (3) Vergl. Jahresbericht f. 1847 u. 1848, 371.

einfach-gewässerter, D denselben an wasserfreier Schwefelsäure bedeutet.

Schwefelsäure.

A	B	bei 0° C	bei 0° D	bei 15° C	bei 15° D	A	B	bei 0° C	bei 0° D	bei 15° C	bei 15° D
5°	1,036	5,1	4,2	5,4	4,5	50°	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
10	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9	51	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
15	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3	52	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
20	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3	53	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
25	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1	54	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
30	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4	55	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
33	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8	56	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
35	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0	57	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
36	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1	58	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
37	1,345	43,1	35,2	44,3	36,2	59	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
38	1,357	44,5	36,3	45,5	37,2	60	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
39	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3	61	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
40	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5	62	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
41	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7	63	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
42	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8	64	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
43	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9	65	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
44	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1	65,5	1,830	89,1	72,7	91,8	74,9
45	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2	65,8	1,837	90,4	73,8	94,5	77,1
46	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4	66	1,842	91,3	74,5	100	81,6
47	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5	66,2	1,846	92,5	75,5	"	"
48	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7	66,4	1,852	95,0	77,5	"	"
49	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0	66,6	1,857	100	81,6	"	"

Wackenroder (1) hat Mittheilungen gemacht über das krystallisirte Schwefelsäurehydrat $SO_3 + 2 HO$. Die deutlichsten Krystalle bilden sich aus einer Säure, welche (wie die rectificirte Schwefelsäure) etwas mehr Wasser enthält als das Hydrat $SO_3 + HO$; die Krystalle sind rhombische Prismen von etwa 105° und 75° Kantenwinkel, und schmelzen zu einer Flüssigkeit von 1,784 spec. Gew. bei 8°, welche bei + 4° ganz und gar erstarrt.

Selen. Selenigs. Salze.

J. S. Muspratt (2) hat mehrere Salze der selenigen Säure untersucht. — *Einfach-selenigs. Kali* stellte er dar durch Sättigen von kohlens. Kali mit seleniger Säure und rasches Abdampfen; es läfst sich nur schwierig rein darstellen, weil sich Spuren von Selen leicht abscheiden; es

(1) Arch. Pharm. [2] LVIII, 23; Pharm. Centr. 1849, 380. — (2) Chem. Soc. Qu. J. II, 52; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXX, 274; Pharm. Centr. 1849, 695.

Selenigs. Salze.

ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, durch welchen es aus der wässrigen Lösung in öligem Zustand ausgeschieden wird; es schmeckt unangenehm, reagirt alkalisch und ist sehr zerfliefslich. *Zweifach-selenigs. Kali* bildet seidenglänzende Krystalle, $KO, SeO_2 + HO, SeO_2$; es krystallisirt am besten (über Schwefelsäure), wenn kohlens. Kali mit seleniger Säure in der Art zersetzt wird, dafs die Flüssigkeit nur schwach sauer reagirt; Alkohol fällt es aus der wässrigen Lösung als ölige Masse, welche bald krystallinisch wird; bei dem Erhitzen entweicht Wasser und selenige Säure, und einfach-saures Salz bleibt zurück. *Vierfach-selenigs. Kali* liefs sich nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande darstellen. — *Einfach-selenigs. Natron* liefs sich aus der wässrigen Lösung nicht mit Krystallwasser erhalten; es wird durch Zusatz von Alkohol gefällt. *Zweifach-selenigs. Natron* bildet spiefsige Krystalle, $NaO, SeO_2 + HO, SeO_2 + 2\,HO$. Aus einer Lösung des letztern in seleniger Säure setzten sich bei freiwilligem Verdunsten nadelförmige, nicht deliquescirende Krystalle von *vierfach-selenigs. Natron* ab, $NaO, SeO_2 + 3\,(HO, SeO_2) + HO$. — *Selenigs. Ammoniak*, NH_4O, SeO_2, bildet sich in prächtig glänzenden, deliquescirenden Krystallen bei Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von seleniger Säure. Bei Zusatz von einem Tropfen starker Ammoniakflüssigkeit zu krystallisirter seleniger Säure tritt sogleich Verbindung ein, unter Entwicklung starker Hitze und zuweilen unter Ausscheidung von Selen. — Bei Behandlung von kohlens. Magnesia mit seleniger Säure bleibt *selenigs. Magnesia* zurück, welche sich in kochendem Wasser löst und daraus in rhombischen Prismen, $MgO, SeO_2 + 3\,HO$, krystallisirt. — *Selenigs. Thonerde* fällt als amorphes Pulver (über Schwefelsäure getrocknet $Al_2O_3, 3\,SeO_2 + 3\,HO$) nieder bei Fällung von Alaun durch ein neutrales selenigs. Alkali. — *Selenigs. Chromoxyd*, $Cr_2O_3, 3\,SeO_2$, wird durch Zersetzung von Chromchlorid durch selenigs. Ammoniak als grünes amorphes Pulver erhalten. *Selenigs.*

Eisenoxyd auf dieselbe Art als gelblicher Niederschlag, $Fe_2O_3, 3\,SeO_2 + 4\,HO$. — *Selenigs. Manganoxydul*, MnO, $SeO_2 + 2\,HO$, wurde durch Behandlung von kohlens. Manganoxydul mit seleniger Säure als weifses sandiges Pulver erhalten, welches im Wasser unlöslich ist, mit kalter Salzsäure eine farblose, mit heifser eine blafsrothe Lösung bildet. — *Selenigs. Nickeloxydul* wird aus schwefels. Nickeloxydul durch selenigs. Kali als grünliches Pulver, NiO, $SeO_2 + HO$, gefällt; getrocknet ist es weifs. In derselben Weise wird *selenigs. Zinkoxyd* als weifses krystallinisches Pulver, $ZnO, SeO_2 + 2\,HO$, erhalten, welches beim Erhitzen Wasser abgiebt und dann zu einer gelblichen Flüssigkeit schmilzt. Chlorcadmium giebt mit selenigs. Ammoniak einen thonerdeartigen, wasserfreien Niederschlag, welcher an der Luft orangefarbig wird, und in einer Proberöhre erhitzt ein röthlichgelbes Sublimat giebt. — Das aus einer heifsen Lösung von schwefels. Kupferoxyd durch zweifach-selenigs. Ammoniak gefällte Kupferoxydsalz fand Muspratt nach der Formel $3\,(CuO, SeO_2) + HO$ zusammengesetzt.

Selenigs. Salze.

Jod.

In einer nur auszugsweise bekannt gewordenen Abhandlung über den Zustand, in welchem das Jod in den Seepflanzen und in andern natürlichen Producten enthalten ist, kommt Dorvault (1) zu dem Schlufs, dafs das Jod darin mit Kalium verbunden vorkomme. Jod fand A. Völcker (2) in der Asche von *Armeria maritima*, wenn die Pflanze nahe am Meer gewachsen war; Spuren von Fluor in der Asche dieser Pflanze von jedem Standort. Genteles (3) fand Jod in dem Thonschiefer von Latorp in Schweden.

Das im vorigen Jahresbericht, S. 380, erwähnte Vorkommen von Jodcyan in käuflichem Jod beobachtete auch

(1) Compt. rend. XXVIII, 66; J. pharm. [3] XV, 209. — (2) Chem. Gaz. 1849, 409; Instit. 1849, 406; Pharm. Centr. 1849, 876. — (3) Aus den Ber. der Stockh. Acad. 1848, 131 in Arch. ph. nat. XI, 230; Chem. Gaz. 1850, 46.

Jod. Klobach (1); aus 80 Pfund Hamburger Jod erhielt er durch Mengen mit Quecksilber und Sublimiren neben Quecksilberjodid 12 Unzen Jodcyan in zolllangen Krystallen. — Goepel (2) hat die freiwillige Zersetzung der Jodtinktur untersucht, und gefunden, dafs in der aus 1 Jod auf 10 Weingeist von 90 Tr. bei gelinder Wärme und gegen Licht geschützt bereiteten und dann in der Kälte und im Dunkeln aufbewahrten Tinktur nach 3 Monaten die Zersetzung sich nur auf 1 pC. des darin enthaltenen Jods erstreckte.

Jodkalium. Schönbein (3) hat mehrere Substanzen zusammengestellt, welche mit Jodkalium gemischt dieses auf trocknem Wege unter Jodausscheidung zerlegen. Mit trockner Arsensäure wird schon in der Kälte einiges Jod frei, in höherer Temperatur entwickeln sich reichliche Joddämpfe ($3\,AsO_5 + 2\,KJ = 2\,[KO, AsO_5] + AsO_3 + 2\,J$); letzteres geschieht auch in höherer Temperatur mit Antimonsäure. Chromsäure bewirkt schon in der Kälte Jodausscheidung, ebenso zweifach-chroms. Kali, Molybdänsäure und Wolframsäure; Zinnsäure, Titansäure und Uransäure bewirken dasselbe in der Hitze. Bei dem Eintragen von trocknem gepulvertem Jodkalium in geschmolzne wasserfreie Phosphorsäure findet eine stürmische Jodentwickelung unter vorübergehender Bildung einer Flamme statt; geschmolzenes Phosphorsäurehydrat scheidet aus Jodkalium reichlich Jod ab unter Flammenerscheinung und Bildung von ziemlich viel Jodwasserstoff. Kieselsäure und Borsäure entwickeln bei höherer Temperatur aus Jodkalium sichtbare Joddämpfe, wenn atmosphärische Luft oder Sauerstoff Zutritt haben. Eisenchlorid, schwefels. Eisenoxyd (Fe_2O_3, $3\,SO_3$) und andere Eisenoxydsalze, sodann Ferridcyankalium und Kupferoxydsalze scheiden schon in der Kälte Jod ab. — Die entsprechenden Zersetzungen finden bei

(1) Arch. Pharm. [2] LX, 34; Pharm. Centr. 1850, 141. — (2) Arch. Pharm. [2] LX, 29; Pharm. Centr. 1850, 207. — (3) Pogg. Ann. LXXVIII, 513; Pharm. Centr. 1850, 129.

Bromkalium nicht so leicht (mit Kiesel- oder Borsäure bei noch so starker Erhitzung fast gar nicht) statt. Unter den Chlormetallen wird aus Chlorkalium oder Chlornatrium durch keines der angegebenen Zersetzungsmittel selbst bei starker Erhitzung Chlor ausgetrieben, wohl aber geschieht dies mit den Chloriden von Baryum, Strontium, Calcium oder Magnesium, namentlich durch zweifach-chroms. Kali, bei höherer Temperatur.

Jodwasserstoff und Bromwasserstoff.

Zur Darstellung von gasförmigem Jod- oder Bromwasserstoff empfiehlt Mène (1), zu 4 Theilen krystallisirten unterphosphorigs. Kalk und 1 Theil Wasser 5 Theile Jod oder Brom zu setzen; der Bromwasserstoff entwickelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, der Jodwasserstoff bei gelinder Erwärmung ($CaO, PO + 4 HO + 4 J = CaO, PO_5 + 4 HJ$). Eine noch bessere Darstellungsart dieser Gase ist nach ihm, 6 Theile krystallisirtes schwefligs. Natron mit 1 Theil Wasser zu benetzen, 3 Theile Jod oder Brom zuzusetzen und zu erwärmen ($NaO, SO_2 + HO + J = NaO, SO_3 + HJ$). — Gladstone (2) empfiehlt, Jod oder Brom auf unterschwefligs. Natron, welches mit etwas Wasser benetzt ist, einwirken zu lassen ($NaO, S_2O_2 + HO + Br = NaO, SO_3 + S + HBr$); bei der Darstellung von Jodwasserstoff mufs erhitzt werden.

Chlor.

Als Beitrag zur Bestimmung des Aequivalentgewichts des Chlors, und zur Beantwortung der Frage, ob dasselbe ein Multiplum von dem des Wasserstoffs sei, theilt Laurent (3) folgenden Versuch mit. Auf den beiden Schalen einer Waage seien zwei ungefähr gleich grofse Glaskolben, auf der einen Schale aufserdem 5,38125 Grm. an Gewicht aufgelegt, und durch Tariren das Ganze ins Gleichgewicht gebracht. Man nimmt 4,050 Grm. vom Gewicht weg und thut dafür eben so viel reines Sil-

(1) Compt. rend. XXVIII, 478; Instit. 1849, 113; J. pr. Chem. XLVII, 126; Pharm. Centr. 1849, 375. — (2) In der S. 248 angef. Abhandl. — (3) In der S. 226 angef. Abhandl.

Chlor. ber in den Kolben auf derselben Schale, bringt alsdann gleichviel Königswasser in beide Kolben, verdampft dasselbe (welches in dem einen Kolben das Silber in Chlorsilber verwandelt) wieder und erhitzt beide Kolben bis zum Schmelzen des Chlorsilbers in dem einen. Man bringt dann beide Kolben wieder auf die Wagschalen, wo sie vorher standen, und wenn man den Rest des Gewichts (1,33125 Grm.) wegnimmt, ist das Gleichgewicht wie früher vorhanden. Hieraus geht hervor, dafs die Aequivalentgewichte von Silber und Chlor sich wie 4,050 zu 1,33125, d. h. wie 108 zu 35,5, verhalten.

Nach Millon (1) beruht die Eigenschaft des Chlorwassers, unter dem Einflufs des Sonnenlichts Chlorblei in Bleihyperoxyd und Chlormangan in Manganhyperoxyd zu verwandeln, auf der Bildung von unterchloriger Säure, welche zusammen mit dem zugleich sich bildenden Chlorwasserstoff nur bei Gegenwart von sehr vielem Wasser existiren kann. Er hebt die Aehnlichkeit der Formeln HO und ClO, HS und ClS hervor, betrachtet letztere Verbindung als Schwefelwasserstoff, worin H durch Cl ersetzt ist, und glaubt durch diese Betrachtung einen Grund gefunden zu haben, weshalb die an Schwefel reichste Verbindung von Chlor mit Schwefel nur gleich viel Aequivalente beider Elemente enthalten könne.

Chlorwasserstoff. Nach N. W. Fischer (2) wird aus wässriger Salzsäure, wenn diese in geringer Menge in einer verschlossenen Flasche der Einwirkung des Sonnenlichts anhaltend ausgesetzt ist, Chlor frei; bei Gegenwart eines Goldblättchens zeigt sich unter diesen Umständen nach wenigen Stunden Bildung von Goldsolution.

Chlors. Natron. Winckler (3) hat seine Erfahrungen über die Bereitung des chlors. Natrons mitgetheilt. Er empfiehlt die

(1) Compt. rend. XXVIII, 42; Instit. 1849, 29; Pharm. Centr. 1849, 203. — (2) J. pr. Chem. XLVIII, 70. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 85; Pharm. Centr. 1849, 445.

Darstellung durch Zersetzung des sauren weins. Natrons mittelst chlors. Kalis; die von ihm gegebene Vorschrift weicht von den früheren, namentlich der Wittstein's, nicht erheblich ab.

Fluor.

Louyet (1) hat Versuche über das Atomgewicht des Fluors angestellt. Berzelius hatte im Mittel mehrerer Versuche aus 100 reinem (künstlich dargestelltem) Fluorcalcium 175 schwefels. Kalk erhalten; Louyet erhielt im Mittel aus 100 reinem Flufsspath oder künstlich dargestelltem Fluorcalcium 173,53 schwefels. Kalk, wonach das Aequivalentgewicht des Fluors = 19,2 wäre. Louyet vermuthete, die Zersetzung des Fluorcalciums durch Schwefelsäure gehe vielleicht nicht vollständig vor sich. Er stellte reines Fluornatrium dar, und zersetzte dieses durch Schwefelsäure; 1 Grm. Fluornatrium gab 1,686; 1,683; 1,685 schwefels. Natron, was mehr ist, als nach dem eben angegebenen Aequivalentgewicht des Fluors erhalten werden sollte (1,680). Er stellte defshalb nun Versuche mit vollkommen durchsichtigem und reinem Flufsspath an, auf welchen er Schwefelsäure zuerst in der Kälte bis zur Auflösung einwirken liefs, und wo er erst nachher zur Trockne abdampfte und glühte; so erhielt er von 1 Flufsspath 1,742; 1,744; 1,745; 1,744; 1,7435; 1,7435, im Mittel 1,7436 schwefels. Kalk; hiernach setzt er das Aequivalentgewicht des Fluors = 19, nach welchem sich 1,74358 schwefels. Kalk berechnen. Aus 1 Grm. Fluorbaryum erhielt er (durch Auflösen desselben in Salpetersäure und Fällen mit Schwefelsäure) 1,332; 1,331; 1,330 schwefels. Baryt (Fl = 19 fordert 1,3309). 1 Grm. künstlich dargestelltes Fluorcalcium gab 1,741 bis 1,743 schwefels. Kalk. 5 Grm. Fluorblei gaben 6,179; 6,178; 6,178 schwefels. Bleioxyd (Fl = 19 fordert 6,1828); diese letztern Versuche betrachtet er nicht als entscheidend, weil das Atomgewicht des Bleis selbst nicht mit gröfster Schärfe

(1) Ann. ch. phys. [3] XXV, 291; J. pr. Chem. XLVII, 104; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXX, 234; Pharm. Centr. 1849, 599; Instit. 1849, 2.

bekannt sei, und das angewandte Fluorblei vielleicht noch etwas Fluorwasserstoff enthalten haben könne. Er beharrt dabei, das wahre Aequivalent des Fluors als durch 19, ein einfaches Multiplum von dem des Wasserstoffs, ausgedrückt zu betrachten.

Stickstoff. Zur Darstellung von reinem Stickgas empfiehlt Corenwinder (1), eine Mischung von salpetrigs. Kali und Chlorammonium zu erhitzen, statt des schwieriger darzustellenden salpetrigs. Ammoniaks. Man leitet in wässriges Aetzkali von 1,38 spec. Gew. die Dämpfe, welche bei Einwirkung von 10 Salpetersäure auf 1 Stärkmehl sich bilden, bis die Flüssigkeit sauer reagirt, und setzt dann Aetzkali bis zu deutlich alkalischer Reaction zu; zu 1 Volum dieser Flüssigkeit (welche sich ohne Zersetzung aufbewahren läfst) setzt man, um Stickgas zu bereiten, 3 Volume concentrirter Salmiaklösung und erwärmt gelinde; das regelmäfsig sich entwickelnde Gas wird durch verdünnte Schwefelsäure geleitet, um es von etwas Ammoniak zu befreien.

Stickoxydul. Despretz (2) beobachtete, dafs flüssiges Stickoxydul sowohl in einer Platinschale von gewöhnlicher Temperatur als in einer rothglühenden den sphäroidalen Zustand annahm; in einer Silberkapsel auf einem heifsen Stein wurde das Stickoxydul unter der Glocke der Luftpumpe bald zu einer schneeartigen Masse.

Salpetersäure. Deville (3) hat wasserfreie Salpetersäure dargestellt, indem er vollkommen trocknes Chlor auf salpeters. Silberoxyd einwirken liefs. Er läfst das in einem gläsernen Gasometer mittelst Schwefelsäure abgesperrte Chlorgas

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVI, 296; J. pharm. [3] XVI, 197; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 225; J. pr. Chem. XLVII, 464; Pharm. Centr. 1849, 630; Phil. Mag. [3] XXXV, 317; Chem. Gaz. 1849, 347. — (2) Compt. rend. XXVIII, 143; Instit. 1849, 67; J. pharm. [3] XV, 177; J. pr. Chem. XLVII, 466; Pharm. Centr. 1849, 230. — (3) Compt. rend. XXVIII, 257; Instit. 1849, 57; J. pharm. [3] XV, 207; J. chim. méd. [3] V, 242; J. pr. Chem. XLVII, 185; Pharm. Centr. 1849, 311; 1850, 199; vollständiger Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 241; Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 96.

äufserst langsam über Chlorcalcium und dann über Schwefelsäure, sodann über wohlgetrocknetes salpeters. Silberoxyd streichen, welches zuerst auf 95°, sodann constant auf 58 bis 60° erwärmt wird; die Zersetzungsproducte treten in eine Uförmige, unten auf — 21° erkaltete Röhre, in welcher sich neben einer sehr flüchtigen Flüssigkeit (salpetriger Säure?) Krystalle von Salpetersäure absetzen, während Sauerstoff entweicht; die Verbindungen an dem Apparat, welche der Einwirkung der Salpetersäure ausgesetzt sind, können nicht mittelst Caoutchoukröhren ausgeführt werden, sondern müssen vor der Lampe durch Löthen des Glases bewerkstelligt werden. Die wasserfreie Salpetersäure, NO_5, krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen von etwa 60 und 120°, und in davon sich ableitenden sechsseitigen Säulen; sie schmilzt bei 29 bis 30° und kocht bei 45 bis 50° (nahe bei ihrer Siedetemperatur tritt Zersetzung ein); sie erhitzt sich stark mit Wasser, in welchem sie sich ohne Färbung oder Gasentwicklung zu wässriger Salpetersäure auflöst. Die Analyse entsprach der Formel NO_5.

Salpetersäure.

Dumas (1) beobachtete, dafs die in einer Glasröhre eingeschlossenen Krystalle sich selbst überlassen schmelzen, und dafs bei einem Versuch, die geschmolzene Masse vermittelst einer Kältemischung wieder zum Krystallisiren zu bringen, die Röhre unter Explosion zerschmettert wurde.

Atmosphärische Luft.

H. u. A. Schlagi'nweit (2) haben Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der Luft in den östlichen Alpen angestellt. Sie fanden denselben zwischen 3,2 und 5,8 Volumen Kohlensäure in 10000 Volumen Luft; bis zu 3366 Meter Höhe fanden sie progressive Zunahme desselben, glauben aber dort der Grenze eines constanten Maximums nahe gekommen zu sein. Den Gehalt an Kohlensäure bestimmten sie durch Ueberleiten der getrockneten Luft (3331 bis 5905 Cubikcentimeter) über Kali und spätere Er-

(1) Compt. rend. XXVIII, 323; Instit. 1849, 99. — (2) Pogg. Ann. LXXVI, 442; Arch. Pharm. [2] LIX, 291.

Atmosphärische Luft.

mittlung der Gewichtszunahme des letztern; die von den angewandten Luftmengen hervorgebrachten Gewichtszunahmen waren zu unbedeutend (3 bis 6 Milligr.), als dafs sich aus ihnen sichere Schlüsse über die Variationen des Kohlensäuregehalts in der Atmosphäre ziehen liefsen (1).

Fresenius (2) hat den Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft untersucht. Er liefs während 40 Tagen (im August und September 1848) vermittelst eines Aspirators während des Tages und vermittelst eines andern während der Nacht Luft durch verdünnte Salzsäure streichen; nach Beendigung des Versuchs wurde in der salzs. Flüssigkeit die Menge des Ammoniaks mittelst Platinchlorid, als Platin, bestimmt, und eine ganz gleiche Bestimmung mit einer gleichen Menge derselben Salzsäure, durch welche keine Luft gestrichen, angestellt.

845250 Cubikcentim.	Tagluft ergaben	0,00206	Grm. Platin.
844250 „	Nachtluft „	0,00223	„ „
Salzsäure und	Platinchlorid für sich	0,00182	„ „

Fresenius berechnet hieraus für die durch die Luft allein gelieferte Ammoniakmenge, dafs sie für 1000000 Gewichtstheile Luft bei Tage 0,098, bei Nacht 0,169 Gewichtstheile beträgt. Gräger (3) hatte dafür 0,333, Kemp (4) sogar 3,68 gefunden.

Ammoniak.

Mohr (5) hat Versuche über die Bereitung der Ammoniakflüssigkeit mitgetheilt, namentlich darüber, wieviel Ammoniak durch verschiedene Mengen von Aetzkalk aus dem Salmiak ausgetrieben wird, wenn die Destillation bis zum Trockenwerden der Mischung ohne Glühen fortgesetzt wird. Er kam zu den Resultaten, dafs 5 Theile Aetzkalk

(1) Vergl. Ann. Ch. Pharm. LXXII, 216. — (2) J. pr. Chem. XLVI, 100; Ann. ch. phys. [3] XXVI, 208; J. pharm. [3] XV, 311; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 234; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 218 (an welch letzterm Orte darauf aufmerksam gemacht wird, dafs fein zertheiltes Chlorammonium in einer Luftmasse suspendirt leicht durch eine Flüssigkeit hindurch fortgerissen werden kann). — (3) Arch. Pharm. [2] XLIV, 35. (4) Vergl. den Jahresber. f. 1847 u. 1848, 392. — (5) Arch. Pharm. [2] LVIII, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 540.

auf 4 Theile Salmiak das kleinste Verhältnifs ist, wobei noch der Salmiak vollständig zersetzt wird; dafs bei gleichen Mengen Kalk und Salmiak 10 pC. Salmiak nnd bei ¼ Kalk vom Salmiak 20 pC. Salmiak unzersetzt bleiben; dafs vom Wasser die möglichst kleine Menge, die zur Erreichung des Zwecks nöthig ist, genommen werden mufs, und diese gleich dem Gewichte des Salmiaks zu nehmen ist.

Schwefelstickstoff.

In einer Abhandlung über den Schwefelstickstoff und die unorganischen Lepamide (Verbindungen, welche sich als Säure + Ammoniak — Wasser betrachten lassen), leugnet Laurent (1) die Existenz des Schwefelstickstoffs; was man unter diesem Namen bezeichnet habe, sei ein Gemenge, welches Wasserstoff und etwa 10 pC. Sauerstoff enthalte, und aus welchem Schwefelkohlenstoff einen gelben krystallisirbaren Körper S_2HN ausziehe, der durch Aufnahme von 3 Atomen Wasser unterschwefligs. Ammoniak gebe. Er hat weiter mitgetheilt, welche Ansichten er über die Producte der Einwirkung von Ammoniak auf Chloride, wasserfreie Schwefelsäure u. a. hat; es lassen seine Vermuthungen, dafs viele dieser Producte, welche man bisher als wahre Verbindungen betrachtete, Gemenge seien, und aus welchen Körpern sie bestehen, nicht wohl einen Auszug zu, und wir müssen auf die Abhandlung selbst verweisen.

Verbindungen, welche Phosphor und Stickstoff enthalten.

Gladstone (2) hat mehrere Verbindungen untersucht, welche Phosphor und Stickstoff enthalten. Bei dem Sättigen von Phosphorchlorid (PCl_5) mit trockenem Ammoniakgas wird ein weifses Pulver gebildet, welches Chlorammonium, Chlorphosphorstickstoff und eine eigenthümliche Substanz enthält, die längere Zeit mit heifsem Wasser gewaschen in Chlorammonium und ein weifses, unlösliches, von Chlor freies Pulver zerfällt. Wöhler und Liebig betrachteten dieses letztere als $PN_2H_2O_2$, Gerhardt hingegen betrachtete es als $PN_2H_3O_2$, und bezeichnete es als *Phosphamid* (3).

(1) Compt. rend. XXIX, 557; Pharm. Centr. 1850, 33. — (2) Chem. Soc. Qu. J. II, 121. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 585.

Verbindungen, welche Phosphor und Stickstoff enthalten.

Gladstone fand als die beste Bereitungsweise der letztern Substanz, das aus Phosphorchlorid mit Ammoniakgas entstehende weifse Pulver durch Ausziehen mit Aether oder durch Kochen mit Wasser (wo sich der Chlorphosphorstickstoff mit den Wasserdämpfen verflüchtigt) von Chlorphosphorstickstoff zu befreien, und den Rückstand mit Wasser fünf bis sechs Stunden lang im Kochen zu erhalten, bis eine gewaschene und getrocknete Probe bei dem Erhitzen kein Sublimat von Chlorammonium giebt. Das so erhaltene Präparat ist unlöslich in Alkohol, Terpenthinöl und Wasser; mit dem letztern gekocht zersetzt es sich langsam zu Phosphorsäure und Ammoniak, rascher bei Gegenwart von Aetzkali; dieselbe Zersetzung tritt bei dem Erhitzen mit Schwefelsäure ein, unter dunkler Färbung der Lösung. Das Präparat giebt bei Schmelzen mit Aetzkali Ammoniak und phosphors. Kali; für sich erhitzt entwickelt es Ammoniak unter Hinterlassung einer andern, sogleich zu besprechenden Verbindung; in feuchtem Zustand erhitzt entwickelt es Ammoniak unter Hinterlassung von Metaphosphorsäure, aber diese Zersetzung ist nie vollständig, sofern immer etwas dunkelgefärbte unlösliche Substanz zurückbleibt. Siedende Salpetersäure oder eine siedende Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure wirken darauf nicht ein. Gladstone fand in dem so dargestellten, bei 100° getrockneten Präparat 30,4 bis 32,0 pC. Phosphor, 3,3 bis 3,6 Wasserstoff, 27,3 bis 27,7 Stickstoff, welche Zahlen am nächsten der Formel $P_2H_6N_4O_9$ entsprechen (berechnet: 32,3 pC. P; 3,0 H; 28,3 N; 36,4 O); Gladstone hält indefs die Formel $PH_3N_2O_5$ für wahrscheinlicher (nach dieser berechnen sich 31,1 pC. P; 2,9 H; 27,2 N; 38,8 O).

Bei dem Erhitzen dieser Substanz bleibt, unter Entwicklung von Ammoniak, eine Verbindung zurück, die Gerhardt als *Biphosphamid* bezeichnete und als nach der Formel PNO_2 zusammengesetzt betrachtete. Die Zersetzung ist dieselbe, mag die Substanz rasch in atmosphärischer

Verbindungen, welche Phosphor und Stickstoff enthalten.

Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure oder Ammoniak bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt werden (zweckmäfsig geschieht indefs die Erhitzung bei Ausschlufs von Sauerstoff); es bleibt ein griesiges weifses Pulver, welches in verschiedenen Versuchen 83,4; 83,7; 83,6; 82,7 pC. der ursprünglich angewandten Substanz betrug, und in welchem Gladstone 38,8 pC. Phosphor und 16,3 pC. Stickstoff fand; die Formel PNO_5 verlangt 37,2 pC. P, 16,3 N und 46,5 O, die Formel $P_2N_2O_9$ 39,0 P, 17,1 N und 43,9 O. Bei Umwandlung von $PH_3N_2O_5$ in PNO_5 müfste der Rückstand 83,5 pC., bei Umwandlung von $P_2H_6N_4O_9$ in $P_2N_2O_9$ müfste er 82,9 pC. der angewandten Substanz betragen. Die Formel PNO_5 betrachtet Gladstone als die wahrscheinlichere. Diese Verbindung ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; sie bleibt unverändert bei dem Kochen mit Aetzkali; bei dem Schmelzen mit Kalihydrat wird Ammoniak entwickelt und phosphors. Kali gebildet; bei dem Kochen mit Schwefelsäure tritt Zersetzung ein, unter Schwärzung der Flüssigkeit und Entwickelung von etwas schwefliger Säure. Durch kochende Salpetersäure wird die Verbindung nicht zersetzt, aber durch Schmelzen mit Salpeter; in voller Rothglühhitze schmilzt sie und erstarrt unverändert zu einer schwarzen glasigen Masse; bei dem Erhitzen in befeuchtetem Zustand wird Phosphorsäure und Ammoniak gebildet, ohne dafs jedoch die Zersetzung ganz vollständig vor sich geht. Bei dem Erhitzen in Chlor oder mit Jod oder Schwefel wird die Verbindung nicht verändert; bei dem Erhitzen in reinem Schwefelwasserstoff erhält sie ein dunkles, halbgeschmolzenes und zähes Ansehen. Bei dem Erhitzen in Wasserstoff entwickelt sie Ammoniak und dann weifse Dämpfe von Phosphor- oder phosphoriger Säure mit selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, während ein rothes Sublimat (anscheinend unreines Phosphoroxyd) und manchmal etwas Wasser gebildet werden (in Einem Versuche wurde kein Sublimat noch Phosphorwasserstoff erhalten, sondern viel Phosphorsäure

Verbindungen, welche Phosphor und Stickstoff enthalten.

und Wasser gebildet); es bleibt dabei ein dunkelbrauner, der Einwirkung des Wasserstoffs widerstehender Rückstand.

Wenn die als Phosphamid (vergl. S. 259) bezeichnete Verbindung bei freiem Zutritt atmosphärischer Luft sehr langsam erhitzt wird, so beginnt bei etwa 150° Entwickelung von Ammoniak und zugleich Zunahme des Gewichts; beides dauert zwischen 150 und 250° lange Zeit fort; es bildet sich eine dunkel gefärbte Substanz, welche durch Wasser in einen löslichen und in einen unlöslichen Theil zerlegt wird; der letztere ist mit der zunächst vorhergehenden Verbindung identisch. In einem Versuche, wo wenig von der letzteren Verbindung gebildet wurde, betrug die Gewichtszunahme, welche der Ammoniakentwickelung ungeachtet durch Sauerstoffabsorption hervorgebracht wird, 22,8 pC. Die Auflösung des in Wasser löslichen Theils enthielt nur eine Spur freier Säure, und gab bei dem Abdampfen eine krystallinische, zum grofsen Theil aus phosphors. Ammoniak bestehende Masse.

Endlich bespricht Gladstone die von Gerhardt erhobenen Bemerkungen hinsichtlich der Substanz, welche H. Rose als Phosphorstickstoff bezeichnet und als nach der Formel N_2P zusammengesetzt betrachtet hatte, und findet keinen zureichenden Grund, an der Richtigkeit der letztern zu zweifeln.

Magnesium. Salpeters. Magnesia.

Ueber die salpeters. Magnesia hat Chodnew (1) Untersuchungen angestellt, und Graham's frühere Angaben, welche von Einbrodt (2) bestritten worden waren, im Wesentlichen bestätigt. $MgO, NO_5 + 6\,HO$ krystallisirt nach Chodnew in rhombischen Säulen von 122°30′ und 57°30′ Kantenwinkel, ist sehr zerfliefslich, löst sich in ziemlicher Quantität, besonders bei dem Erwärmen, in Alkohol von 0,795 spec. Gew. bei 20°, verliert bei langem Stehen über

(1) Petersb. Acad. Bull. VIII, 187; Ann. Ch. Pharm. LXXI, 241; J. pr. Chem. XLIX, 107; Pharm. Centr. 1849, 857. — (2) Vergl. Jahresber. für 1847 und 1848, 396.

Schwefelsäure 4 At. Wasser, bei 210 bis 245° 5 At. Wasser, und läfst das letzte Atom Wasser erst bei einer höheren Temperatur entweichen, wo zugleich etwas Salpetersäure frei und zersetzt wird; im Rückstand ist dann neben wasserfreier salpeters. Magnesia ein unlösliches basisches Salz, 3 MgO, NO_5, enthalten. Ein Doppelsalz von salpeters. Magnesia mit salpeters. Ammoniak konnte auch Chodnew nicht darstellen.

Salpeters. Magnesia.

Lanthan. Didym.

Marignac hat im Verfolg seiner früheren (1) Untersuchungen über das Atomgewicht des Cers auch die Atomgewichte der begleitenden Metalle, des Lanthans und Didyms, zu bestimmen gesucht (2). Das Ceroxyd kann rein erhalten werden, indem das Gemenge der drei Oxyde zuerst mit sehr verdünnter, dann mit concentrirterer Salpetersäure behandelt wird, welche die letzten Spuren von Lanthan und Didym auszieht; die Oxyde der beiden letzten Metalle können ebenso rein von Cer erhalten werden, indem man die mittelst verdünnter Salpetersäure erhaltene Auflösung eindampft, den Rückstand glüht, und mit Salpetersäure, welche mindestens mit dem 200fachen Gewicht an Wasser verdünnt ist, behandelt. Die Trennung des Lanthanoxyds von dem Didymoxyd ist bei weitem schwieriger. Marignac wendete dazu Mosander's Verfahren an, welches darauf beruht, dafs aus einer bei 5 bis 6° gesättigten Lösung der schwefels. Salze beider Oxyde durch Erwärmung bis auf etwa 30° das schwefels. Lanthanoxyd ausgefällt wird, während das schwefels. Didymoxyd bei dieser Temperatur fast noch vollständig in Lösung bleibt. Das schwefels. Lanthanoxyd kann durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens farblos und rein erhalten werden; das schwefels. Didymoxyd, auf die eben erwähnte Art von schwefels. Lanthan-

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 397. — (2) Arch. ph. nat. XI, 21; Ann. Ch. Pharm. LXXI, 306; Chem. Gaz. 1849, 329. Zusammen mit der Untersuchung über Cer Ann. ch. phys. [3] XXVII, 209; J. pr. Chem. XLVIII, 406; im Ausz. Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 487; Pharm. Centr. 1849, 837.

Lanthan. Didym.

oxyd möglichst befreit, wurde durch Krystallisiren, Aussuchen der dunkler gefärbten Krystalle, Umkrystallisiren derselben und öftere Wiederholung dieses Verfahrens weiter zu reinigen gesucht (1). Andre Trennungsmethoden aufzufinden, glückte nicht. (Wenn ein stark geglühtes Gemenge von Lanthanoxyd und Ceroxyd lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit vielem Wasser zusammen ist, welches eine zur vollständigen Auflösung unzureichende Menge Salpetersäure enthält, so löst sich vorzugsweise Lanthanoxyd auf; aus einer Auflösung eines Gemenges von oxals. Lanthanoxyd und oxals. Didymoxyd in verdünnter Salzsäure schlägt sich bei dem Abdampfen zuerst vorzugsweise Didymoxydsalz nieder; aber beide Methoden geben nur eine sehr unvollkommene Trennung.) — Das schwefels. Lanthanoxyd bildet kleine farblose Krystalle, anscheinend hexagonale, durch hexagonale Pyramiden zugespitzte Prismen, welche aber die Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty . P . m\breve{P}\infty$ des rhombischen Systems sind ($\infty P : \infty P = 119^{\circ}30'$; an einer Zuspitzung sind die 2 Neigungen $P : P = 142^{\circ}$, die 4 Neigungen $P : m\breve{P}\infty = 142^{\circ}20'$); es enthält 3 Atome Wasser. — Das schwefels. Didymoxyd krystallisirt leicht in glänzenden, monoklinometrischen Krystallen von dunkelrosenrother Farbe ($0P : \infty P \infty = 118^{\circ}8'$; $+P : +P = 54^{\circ}12'$; $-P : -P = 78^{\circ}48'$; $+P : -P = 143^{\circ}49'$;

(1) H. Watts, welcher eine Zusammenstellung verschiedner Methoden zur Trennung des Cers, Lanthans und Didyms gegeben hat, berichtet, durch langsames Krystallisirenlassen einer sauren Lösung von weniger schwefels. Lanthanoxyd und mehr schwefels. Didymoxyd, Aussuchen der rosenrothen (didymhaltigen) und violetten (lanthan- und didymhaltigen) Krystalle, Zusatz der Lösung der letztern zu der Mutterlauge und Wiederholung dieses Verfahrens könne zuletzt alles Didym durch Krystallisation ausgeschieden und eine Lösung von reinem schwefels. Lanthanoxyd erhalten werden. Er giebt weiter kurz an, die Oxyde von Lanthan und Didym lassen sich vollkommen von Ceroxyd trennen, wenn man das Gemenge der Oxyde, wie es aus der salpeters. Auflösung durch Abdampfen zur Trockne erhalten wird, mit Chlorammoniumlösung koche; in dem, was zuerst aufgelöst werde, sei nur wenig Didym enthalten. (Chem. Soc. Qu. J. II, 140.)

0 P : + P = 110°3′; 0 P : — P = 125°20′; 0 P : + P ∞ = 138°49′; 0 P : — P ∞ = 155°40′; Zwillingskrystalle, Zusammensetzungsfläche parallel ∞ P ∞; Spaltbarkeit parallel 0 P); es krystallisirt gleichfalls mit 3 Atomen Wasser. — Durch Versuche, wieviel schwefels. Baryt zur Zersetzung einer gewognen Menge des schwefelsauren Salzes nothwendig ist, bestimmte Marignac das Atomgewicht des Lanthans im Mittel zu 47,04 (Rammelsberg hatte es = 44,4, Mosander = 46,4, Hermann ohne Berücksichtigung einer Beimischung von Didym = 48 gefunden), das Atomgewicht des Didyms zu 49,6, welche Zahl er als eine untere Grenze betrachtet, da Beimischung von Lanthan das Atomgewicht des Didyms leicht zu niedrig ausfallen lassen kann.

Lanthan. Didym.

Nach J. S. Muspratt (1) enthält der Niederschlag, welchen kohlens. Ammoniak in Alaunlösung hervorbringt, Kohlensäure, und ist derselbe $3\ Al_2O_3,\ 2\ CO_2 + 16\ HO$.

Aluminium.

Persoz (2) schliefst aus der Beobachtung, dafs die Lösung von cubischem Alaun bei dem Erhitzen basisch-schwefels. Thonerde fallen läfst, und das Filtrat dann bei dem Krystallisiren nur octaëdrischen Alaun giebt, dafs der octaëdrische und der cubische Alaun nicht gleich zusammengesetzt sind, sondern in dem letzteren mehr Thonerde enthalten ist.

Nach Laurent (3) enthält das krystallinische Salz, welches bei dem Eintragen von Alaun in heifse, concentrirte Schwefelsäure sich bildet, kein Alkali, sondern es sei nach der Formel $SO_4\,al_{\frac{3}{4}}H_{\frac{1}{4}}$ zusammengesetzt, wenn al das Atomgewicht des Aluminiums bedeutet, wie es aus der Annahme der Thonerde zu alO sich ergiebt.

Titan.

Die manchmal in Hohöfen sich bildenden kupferfarbenen Würfel, welche man bisher allgemein für metallisches

(1) Chem. Soc. Qu. J. II, 216; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 120; Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 242. — (2) In der S. 282 angef. Abhandlung. — (3) In der S. 226 angef. Abhandlung.

Titan.

Titan hielt, sind nach Wöhler's (4) Untersuchung eine Verbindung von Cyantitan mit Stickstofftitan, $TiC_2N + 3 Ti_3N$. Werden sie in trocknem Chlorgas erhitzt, so bildet sich neben flüssigem Titanchlorid ein sehr flüchtiger Körper, welcher zu kleinen schwefelgelben Krystallen sublimirt und eine Verbindung von Titanchlorid mit Cyanchlorid ist. Glüht man die zerriebenen Würfel in einem Porcellanrohr in einem Strom von Wasserdampf und läfst das sich entwickelnde Wasserstoffgas durch kaltes Wasser streichen, so nimmt dieses Ammoniak und Blausäure auf; wendet man zu diesem Versuche die Würfel unzerrieben an, so behält die entstehende Titansäure die Form abgerundeter Würfel, welche aber dann Aggregate kleiner Krystalle von der Form des Anatases sind. Die untersuchten Würfel enthielten auch etwa 1 pC. Graphit als unwesentliche Einmengung. Als Pulver mit den Oxyden von Kupfer, Blei oder Quecksilber gemengt und erhitzt, verbrennen sie mit starker, funkensprühender Feuererscheinung und unter Reduction jener Metalle; eben so heftig verbrennen sie als Pulver mit chlors. Kali. Wöhler hält es für unzweifelhaft, dafs die Bildung dieser Würfel mit der schon so oft beobachteten Bildung von Cyankalium in Hohhöfen in Zusammenhang stehe. Ein Gemenge von wasserfreiem Kaliumeisencyanür und Titansäure, in einem verschlossenen Tiegel über eine Stunde lang bei Nickelschmelzhitze erhalten, gab eine braune, ungeschmolzene, poröse Masse, aus welcher Wasser nur noch Spuren von Cyankalium auszog, und welche unter 300maliger Vergröfserung neben metallischem Eisen ein Netzwerk von kupferfarbenen, stark glänzenden, feinen kurzen Prismen zeigte; bei Behandlung der Masse mit concentrirter Salzsäure blieb ein braunes Pulver

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 34; Ann. ch. phys. [3] XXIX, 166; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1849, 244; Pogg. Ann. LXXVIII, 401; Pharm. Centr. 1849, 822; Chem. Soc. Qu. J. II, 352; Chem. Gaz. 1850, 78; Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 382; Compt. rend. XXIX, 505; Instit. 1849, 353.

zurück, welches ein Gemenge von kupferfarbenen Nadeln und Kohle war und sich dem Pulver von zerriebenen Würfeln sehr ähnlich verhielt. Zincken's Angabe, dafs die Würfel in sehr hoher Temperatur flüchtig seien, fand Wöhler bestätigt; eine Stunde lang in Nickelschmelzhitze erhalten, zeigten die Würfel schwache Verflüchtigung.

Die zuerst von H. Rose aus dem Ammoniak-Titanchlorid dargestellte, nach Liebig's Methode aus diesem Körper durch Erhitzen in Ammoniakgas bereitete, kupferfarbene Substanz, welche für reines Titan gehalten wurde, ist Stickstofftitan Ti_3N_2; sie ist mehr kupferroth, während die Farbe der Würfel stark in's Gelbe sticht, entwickelt mit Kalihydrat oder beim Glühen in Wasserdampf reichlich Ammoniak, und verbrennt in Chlorgas erhitzt zu Titanchlorid, gibt aber darin selbst in inniger Vermengung mit Kohle keine Krystalle von Titan-Cyanchlorid. — Aufser dieser giebt es noch zwei andere Verbindungen von Stickstoff und Titan; alle zeigen, wie die Würfel, die eigenthümliche Erscheinung, gepulvert und mit leicht reducirbaren Metalloxyden gemengt in der Glühhitze unter heftiger Feuerentwicklung zu verbrennen. Das Stickstofftitan TiN entsteht, wenn man Titansäure bei starker Glühhitze einem Strom von trockenem Ammoniakgas aussetzt und darin erkalten läfst; es ist ein dunkelviolettes Pulver mit einem Stich in's Kupferfarbene, wie Pulver von sublimirtem Indigo. — Das Stickstofftitan Ti_5N_3 entsteht, wenn man die Verbindung Ti_3N_2 in einem Strom von getrocknetem Wasserstoff heftig glüht und darin erkalten läfst; noch unter der Glühhitze geht ein Theil des Stickstoffs als Ammoniak fort; hat man das kupferrothe Stickstofftitan in glänzenden Blättern angewendet, so erhält man die neue Verbindung in schön messinggelben, fast goldfarbenen, stark metallglänzenden Blättchen; pulverförmig ist sie bronzefarben und metallisch schimmernd. Dieselbe Verbindung entsteht vielleicht, wenn man Titansäure in einem Strom von Cyangas oder Blausäure-

Titan. dampf glüht; in beiden Fällen bildet sich ein metallglänzender Körper, mit Kohle innig gemengt.

Das reine metallische Titan stellte Wöhler nach der schon von Berzelius angewandten Methode, durch Erhitzen des Fluortitankalium mit Kalium, dar; die erkaltete Masse wurde mit vielem lauem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das metallische Titan ist ein dunkelgraues, unkrystallinisches Pulver, und zeigt sich unter 100facher Vergröfserung als aus zusammengesinterten, metallglänzenden, eisenfarbigen Klumpen bestehend; auch bei Druck wird es nicht kupferfarbig. Beim Erhitzen an der Luft, z. B. in eine Flamme gestreut, verbrennt es mit glänzender Feuererscheinung, in Sauerstoffgas erhizt momentan ebenso; mit heftiger Feuerentwicklung auch, wenn es mit Mennige oder Kupferoxyd gemischt erhitzt wird. Aehnlich glänzend ist die Verbrennung in Chlorgas, das übrigens bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf einwirkt. Bei 100° zersetzt es das Wasser; Salzsäure bildet damit bei dem Erwärmen unter lebhafter Wasserstoffentwicklung eine farblose Lösung, welche wahrscheinlich TiCl enthält.

Zur Darstellung reiner, eisenfreier Titansäure hat Wöhler (1) folgendes Verfahren angegeben. Sehr fein zerriebenen Rutil schmilzt man in einem Platintiegel, der in einem Thontiegel steht, mit der doppelten Gewichtsmenge kohlens. Kali zusammen, löst die gepulverte Masse in einer Platinschale in verdünnter Flufssäure, wo sich bald Fluortitankalium abzuscheiden beginnt, erhitzt (wo nöthig unter Zusatz von mehr Wasser) zum Sieden und Wiederauflösen des Salzes, und filtrirt dann siedendheifs (wobei man Glasgefäfse anwenden kann, wenn man einen Ueberschufs an Flufssäure vermieden hatte). Das bei dem Erkalten sich abscheidende Salz wird abfiltrirt, einigemale

(1) Aus den Nachr. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, Dec. 1849, 169, in Pharm. Centr. 1850, 25; Instit. 1850, 46; Ann. ch. phys. [3] XXIX, 185.

mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliefspapier ausgeprefst, und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt; nach dem Trocknen bildet es eine dem Cholesterin ähnliche, perlmutterglänzende, blättrige Masse. Aus seiner heifs bereiteten wässrigen Lösung wird durch Ammoniak schneeweifses titans. Ammoniak gefällt, welches in Salzsäure leicht löslich ist und bei dem Glühen unter Verglimmen in reine Titansäure übergeht. — Das Fluortitankalium hat die Eigenthümlichkeit, aus der kalten wässrigen Lösung durch Ammoniak nicht sogleich, vollständig aber bei dem Erhitzen, gefällt zu werden. Aus der bei seiner Bereitung bleibenden Mutterlauge wird durch verdünntes, nicht im Ueberschufs zugesetztes, Ammoniak sogleich alles Eisenoxyd mit nur sehr wenig Titansäure ausgefällt; die Flüssigkeit (sogleich abfiltrirt, weil sonst auch bei gewöhnlicher Temperatur die Titansäure nach einiger Zeit sich ausscheidet) wird dann zum Sieden erhitzt, wobei alle Titansäure als reines Ammoniaksalz gefällt wird. — Die angegebene Methode zur Darstellung reiner Titansäure ist auch für Titaneisen anwendbar. Die durch Schmelzen mit kohlens. Kali gebildete Masse wird in verdünnter Flufssäure gelöst, wobei der gröfste Theil des Eisens als Oxyd zurückbleibt. Wenn das meiste Fluortitankalium auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren gereinigt ist, werden die eisenhaltigen Mutterlaugen, zur höheren Oxydation des Eisens, mit Chlorwasser oder einem unterchlorigs. Salze versetzt, und dann wie oben verfahren. Wöhler hält es für nicht unwahrscheinlich, dafs auf diese Methode auch ein Verfahren zur quantitativen Analyse der Titaneisenarten gegründet werden könne.

Untersuchungen über das Titan und seine Verbindungen sind auch von Demoly (1) angestellt worden. Reines Titanchlorid suchte dieser darzustellen durch Ueberleiten von trocknem Chlorgas über ein Gemenge von glei-

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 325.

 chen Gewichtstheilen Rutilpulver und Kohle, Verdichten der sich bildenden Dämpfe in mehreren hinter einander befindlichen Vorlagen, Reinigen des flüchtigeren Destillats von Eisenchlorid, überschüssigem Chlor und Siliciumchlorid durch wiederholtes Rectificiren über Quecksilber und Kalium, Einleiten von Ammoniakgas in die rectificirte Flüssigkeit, Zersetzen der hierbei sich abscheidenden Verbindung von Titanchlorid mit Ammoniak durch Erhitzen in Ammoniakgas, und Behandlung des hierbei entstehenden Körpers mit trocknem Chlorgas. 100 des so dargestellten, bei 135° kochenden Titanchlorids gaben 38,4; 34,4; 37,8 Titansäure und 288,5; 289,8; 289,2 Chlorsilber, aus welchen Bestimmungen Demoly das Atomgewicht des Titans im Mittel zu 28 ableitet. — Demoly unterscheidet zwei Modificationen der Titansäure, die eigentliche Titansäure TiO_2 und die Metatitansäure Ti_3O_6. Erstere wird durch Fällen ihrer Auflösung in Mineralsäuren als gallertartiger Niederschlag erhalten, welcher in Säuren löslich ist; in trockner Luft getrocknet, bis er nicht mehr an Gewicht verliert, enthält derselbe 26 pC. Wasser ($3\ TiO_2 + 5\ HO$), im luftleeren Raum oder bei 140° getrocknet hingegen nur 7 pC. Wasser (nach Demoly $Ti_3O_6 + 2\ HO$) und dann ist er in Säuren unlöslich und in jeder Beziehung der Metatitansäure ähnlich. Bei dem Erhitzen geht die Titansäure unter Feuererscheinung in Metatitansäure über. Die löslichen titans. Salze krystallisiren leicht, sie werden aus ihrer Auflösung durch Alkohol und durch die Salze von Kali, Natron oder Ammoniak gefällt. Titans. Kali, durch Kochen der gallertartigen Titansäure mit überschüssigem Kali oder durch Glühen metatitans. Salze mit überschüssigem Kali bereitet, krystallisirt leicht in farblosen Prismen, $KO, TiO_2 + 4\ HO$, ist sehr löslich, zieht die Feuchtigkeit der Luft rasch an, und reagirt stark alkalisch. Titans. Natron, ebenso bereitet und von ähnlichen Eigenschaften, bildet ein weifses Salz $NaO, TiO_2 + 4\ HO$. — Metatitansäure schlägt sich in kleinen, glänzenden Blättchen nieder, wenn

Titan.

man wasserfreies Titanchlorid mit kohlens. Baryt sättigt, dann auf einmal eine grofse Menge Wasser zusetzt (so dafs eine plötzliche Temperaturerhöhung statt findet), und nun zum Kochen erhitzt; im nicht krystallinischen Zustand wird sie durch Erhitzen der gewöhnlichen Titansäure oder durch Fällung aus der schwefels. Auflösung durch Kochen erhalten; sie ist in Säuren, mit Ausnahme von concentrirter Schwefelsäure, unlöslich, und zeigt bei dem Erhitzen keine Feuererscheinung. Die durch Kochen der schwefels. Lösung gefällte und bei 140° oder im trocknen leeren Raume getrocknete Säure ist $Ti_3O_6 + 2 HO$ (mit 12 pC. Wasser). Die metatitans. Salze krystallisiren nicht und sind unlöslich. Ein Kalisalz KO, $Ti_3O_6 + 2 HO$ wird durch Fällung der salzs. Lösung der Titansäure mittelst kohlens. Kalis erhalten; durch Einwirkung concentrirter Salzsäure wird es zu einem sauren Salz KO, $2 Ti_3O_6 + 2 HO$. In ähnlicher Weise bilden Natron und Baryt verschiedene Salze. — Titanchlorid wird in feuchter Luft allmälig zu einer gallertartigen Masse, aus welcher durch Auflösen in Wasser und angemessenes Abdampfen ein krystallinischer, die Feuchtigkeit stark anziehender Körper, $TiCl_2 + 5 HO$ erhalten werden kann, der im leeren Raume über Schwefelsäure zu $TiCl_2 + 2 HO$ wird. — Endlich erwähnt Demoly noch einer Verbindung des Titanchlorids mit Aether, welche $TiCl_2 + 2 C_4H_5O$, krystallinisch, in überschüssigem Aether leicht löslich sei und durch Wasser zersetzt werde; und einer krystallinischen Verbindung mit Weingeist $TiCl_2 + 2 C_4H_6O_2$, welche die Feuchtigkeit der Luft rasch anziehe und gleichfalls durch Wasser zersetzt werde.

Wolfram. Wolframsäure.

Laurent (1) hat seine früheren Angaben (2) über die Wolframsäure zu vervollständigen gesucht, indem er für die von ihm als *Parawolframsäure* bezeichnete Modification die unterscheidenden Merkmale zusammengestellt und eine

(1) Compt. rend. XXIX, 157; Instit. 1849, 266; J. pr. Chem. XLVIII, 232. — (2) Vergl. Jahresber. für 1847 u. 1848, 406.

Wolframsäure. Uebersicht der Formeln der Salze dieser Säure gegeben hat. Die Merkmale, durch welche sich die Parawolframsäure von der Wolframsäure unterscheide, seien: die löslichen Salze der ersteren geben auf Zusatz sehr kleiner Mengen von Salpetersäure oder sehr schwacher Salzsäure keinen Niederschlag; die unlöslichen parawolframs. Salze von Magnesia, Zinkoxyd, Kupferoxyd u. a. lösen sich in wenig Wasser auf, wenn einige Tropfen schwacher Salpetersäure zugesetzt werden; Zusatz von überschüssigem Ammoniak macht parawolframs. Kali oder Natron nicht zu wolframs. Salzen, sondern es bildet sich dann immer ein Salz von der Zusammensetzung W_4O_{12}, $R_{5/3}H_{1/3}O_2$; in Ammoniak gelöste salpeters. Magnesia oder salpeters. Zinkoxyd giebt mit den parawolframs. Salzen Niederschläge, nicht mit den wolframsauren; ammoniakalisches salpeters. Silberoxyd giebt mit den parawolframs. Salzen einen krystallinischen Niederschlag, trübt aber nicht die wolframsauren; die Parawolframsäure kann basische Salze bilden, welche die blaue Farbe des Lackmus wieder herstellen, und deren Zusammensetzung doch durch $RO, WO_3 + xWO_3$ ausdrückbar ist.

Chrom. Dreifach-chroms. Kali. Mitscherlich (1) hatte angegeben, dafs man wasserfreies chroms. Kali als ein tiefroth gefärbtes Salz krystallisirt erhalte, wenn man zweifach-chroms. Kali mit Salpetersäure versetze. Bothe (2) hat beobachtet, dafs bei dem Erkalten einer bei 60° bereiteten Lösung von zweifach-chroms. Kali in gewöhnlicher Salpetersäure zwei Salze krystallisiren, die sich auf mechanischem Wege leicht trennen lassen; das dreifach-chroms. Kali erscheint in vollständig ausgebildeten, perlglänzenden, tiefrothen Prismen, die sich durch Umkrystallisiren reinigen lassen, dann aber nie so schön ausgebildete Krystalle geben, als bei dem ersten Anschiefsen aus der salpeters. Lösung. Bothe bestätigt die Formel $KO, 3\,CrO_3$. Die Krystalle haben 3,613 spec.

(1) Lehrbuch der Chemie, II, 4. Aufl., 759. — (2) J. pr. Chem. XLVI, 184.

Gew., werden an der Luft allmälig schwarz und schmelzen bei 145 bis 150°. Nach Naumann's Bestimmung sind die Krystalle Combinationen des monoklinometrischen Systems, $\infty P . (\infty P \infty) . (2 P \infty) . + P . (\infty P2) . (P \infty)$; Hauptaxe : Klinodiagonale : Orthodiagonale = 0,985 : 1 : 2,370; Winkel der beiden ersteren = 79°; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 135°0'$, $(2 P \infty) : (2 P \infty) = 101°30'$, $+ P : + P = 144°10'$.

Chroms. Kupferoxyd-Kali.

Nach Knop d. J. (1) bildet sich chroms. Kupferoxyd-Kali, $KO, CrO_3 + 3 CuO, 2 CrO_3 + 3 HO$ oder vielleicht richtiger $KO, CrO_3 + 2 (CuO, CrO_3) + CuO, HO + 2 HO$, wenn man frischgefälltes Kupferoxydhydrat mit einer Lösung von zweifach-chroms. Kali übergiefst. Es ist ein rein hellbraunes, im Sonnenschein schimmerndes Pulver, welches aus mikroscopischen, durchscheinenden, sechsseitigen Tafeln besteht. Es bildet sich auch, wenn man eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd mit einem Ueberschufs einer Lösung von zweifach-chroms. Kali vermischt und dann allmälig kaustisches Kali zusetzt. Der gebildete Niederschlag ist anfangs heller, wird aber später krystallinisch und dunkler. Das Salz ist in Wasser so gut wie unlöslich; in kohlens. und kaustischem Ammoniak ist es mit tiefgrüner Farbe löslich, und aus einer warm gesättigten Lösung setzt sich bei dem Erkalten ein Salz in stark glänzenden, grünen, in's Goldgelbe spielenden Prismen ab, welches das von Malaguti auf anderem Wege dargestellte chroms. Kupferoxyd-Ammoniak zu sein scheint.

Nach Sugden Evans (2) enthält der durch chroms. Kali in Kupferlösung entstehende gelbbraune Niederschlag auch nach vollständigem Auswaschen noch chroms. Kali, welches nach dem Glühen durch heifses Wasser ausgezogen werden kann. In einem solchen wohl ausgewaschenen Niederschlag fand derselbe 40,6 pC. Kupferoxyd, 54,6 Chromsäure, 1,7 Kali, 3,1 Wasser und Verlust.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 52; Pharm. Centr. 1849, 455. — (2) Chem. Soc. Qu. J. II, 218.

Uran.

A. Patera (1) schlägt vor, zur Darstellung reiner Uranverbindungen in gröfserem Mafsstabe das fein gepochte Uranpecherz mit dem halben Gewicht Aetzkalk innig gemengt unter öfterem Umrühren mehrere Standen lang im Flammofen bei dunkler Rothglühhitze zu rösten, dann mit Wasser anzurühren, mit Schwefelsäure das Uranoxyd auszuziehen, aus der schwach sauren Lösung durch metallisches Eisen das Kupfer und Antimon und dann durch viel Wasser basisch-schwefels. Uranoxydul abzuscheiden, das rasch von der überstehenden Flüssigkeit getrennt wird; von beigemengtem basischem Eisenoxydsalz befreit man es durch nochmaliges Auflösen in möglichst wenig Schwefelsäure und Fällen mit Wasser.

Arsen. Arsens. Salze.

Aus einer Untersuchung der arsens. Salze durch Kotschoubey (2) heben wir Folgendes hervor. Das Doppelsalz mit Natron und Kali hat nach ihm die Zusammensetzung NaO, KO, HO, AsO_5 + 18 HO. — Folgende verschiedene Kalksalze können nach ihm dargestellt werden : 2 CaO, HO, AsO_5 + 3 HO durch tropfenweisen Zusatz neutralen arsens. Natrons zu Chlorcalcium, und Trocknen des krystallinischen Niederschlags im Wasserbad; 2 CaO, HO, AsO_5 + 2 HO durch vorsichtigen Zusatz von Chlorcalcium zu arsens. Natron, und Trocknen des Niederschlags bei 100°; 3 CaO, AsO_5 + 3 HO durch Vermischen von arsens. Alkali mit Ammoniak und Zusatz von Chlorcalcium; 2 CaO, NH_4O, AsO_5 + 12 HO durch Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung des neutralen Kalksalzes in Salz- oder Salpetersäure, oder aus einer Mischung von Chlorammonium, arsens. Natron und Chlorcalcium, als krystallinisches Salz, welches bei 125° zu 2 CaO, NH_4O, AsO_5 + 2 HO werde; CaO, 2 HO, AsO_5 + HO durch Lösen des neutralen Salzes in überschüssiger Arsensäure und Abdampfen, als blättrige, an der Luft veränderliche

(1) Wien. Acad. Ber. 1849, Mai, 353. — (2) Petersb. Acad. Bull. VIII, 129; J. pr. Chem. XLIX, 182.

Arsens. Salze.

Krystalle; 6 CaO, AsO_5 + 6 HO bildete sich nach längerer Zeit in einer verdünnten Lösung, welche arsens. Natron und überschüssiges Chlorcalcium enthielt, als amorphe Masse, welche bei 120° wasserfrei wird. — Von Barytsalzen untersuchte er: 2 BaO, HO, AsO_5 + 2 HO (bei 100° getrocknet), dargestellt durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer heifsen Lösung von arsens. Natron in weifsen seidenglänzenden Schuppen, welche in Säuren in der Kälte wenig löslich, bei Erhitzen leicht löslich sind; 2 BaO, NH_4O, AsO_5 + 4 HO, dargestellt durch Zusatz von Ammoniak zu der Lösung des vorigen Salzes in Säuren. Das Strontiansalz 2 SrO, HO, AsO_5 + 3 HO ist löslich in Essigsäure, sehr leicht löslich in Salzsäure, und wird durch heifses Wasser in ein lösliches saures Salz und ein basisches Salz zersetzt. Der Niederschlag, welcher durch tropfenweisen Zusatz wässriger Arsensäure zu essigs. Magnesia, oder durch Fällung schwefels. Magnesia durch neutrales arsens. Natron erhalten wird, ist nach ihm 2 MgO, HO, AsO_5 + 13 HO.

Arsens. Doppelsalze.

Wenn arsens. Magnesia-Ammoniak, aus welchem durch Erhitzen das Wasser und das Ammoniak ausgetrieben wurde, in den erforderlichen Verhältnissen mit kohlens. Alkali gemengt und geglüht wird, so bildet sich nach H. Rose (1) eine unlösliche Verbindung, welche auf 1 At. Arsensäure 2 At. Erde und 1 At. Alkali enthält, deren Reindarstellung aber gleichen Schwierigkeiten (namentlich durch den zersetzenden Einflufs des Wassers bei dem Auswaschen) unterliegt, wie die der entsprechenden phosphors. Verbindungen (vergl. S. 232). Weder die Versuche über arsens. Magnesia-Kali noch die über arsens. Magnesia-Natron ergaben das unlösliche Doppelsalz im reineren Zustand.

Jodarsen.

Göpel (2) hat Versuche über die beste Bereitungsart des Jodarsens, AsJ_3, angestellt. Als die beste fand er, 2 Drachmen Jod mit 1 Drachme feingepulvertem Arsen

(1) In der S. 232 angef. Abhandl. — (2) Arch. Pharm. [2] LX, 129; Pharm. Centr. 1850, 27.

Jodarsen. gemischt in einer Digerirflasche im Sandbad bei möglichst niedriger Temperatur einige Zeit im Schmelzen zu erhalten, nach dem Erkalten mit 4 Unzen kalten Alkohols zu behandeln, die Lösung vom rückständigen Arsen abzugiefsen, durch Einleiten von Arsenwasserstoff bis zu schwach weingelber Farbe zu entfärben, und sogleich bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur zur Krystallisation abzudampfen. In Beziehung auf die von Meurer (1) angegebene Methode, in eine alkoholische Jodlösung Arsenwasserstoff zu leiten, bemerkt Göpel, dafs das Arsenwasserstoff ohne Schaden freien Wasserstoff enthalten kann, und dafs das Einleiten des Gases zu unterbrechen ist, wenn die Flüssigkeit schwach weingelb gefärbt ist; das bei zu langem Einleiten des Arsenwasserstoffs sich absetzende chocoladebraune Pulver fand er nach der Formel AsJ zusammengesetzt.

Antimon. Nach Strohl (2) giebt Chlorantimon mit unterschwefligs. Natron und Wasser in der Kälte langsam, in der Siedhitze schnell, einen schön karmoisinrothen Niederschlag, welchen er als $SbS_3 + SbO_3$ betrachtet, und dessen Bildung nach ihm auf einer Zersetzung $2\,SbCl_3 + 3\,(NaO,S_2O_2) + 6\,HO = (SbS_3 + SbO_3) + 3\,(NaO, SO_3) + 6\,HCl$ beruht. Um diese Verbindung rein zu erhalten, empfiehlt Strohl das Verhältnifs 60 krystallisirtes unterschwefligs. Natron, 50 festes Chlorantimon, 500 Wasser. Die Verbindung, welche Strohl als *Antimonzinnober* bezeichnet, behält an der Luft und im Licht ihre Farbe; erhitzt färbt sie sich dunkler und schmilzt sie zu einer schwarzen Masse. — Pettenkofer (3) hatte, nach ihm von Unger gemachten Mittheilungen, diese Verbindung schon früher untersucht, und beobachtet, dafs sich bei ihrer Bereitung, auch wenn ein Ueberschufs von unterschwefligs. Natron vermieden wurde, reichlich schweflige Säure entwickelt,

(1) Jahresber. für 1847 und 1848, 425. — (2) J. pharm. [3] XVI, 11; Pharm. Centr. 1849, 713. — (3) Dingl. pol. J. CXIII, 215; Pharm. Centr. 1849, 714.

wonach die von Strohl angegebene Reaction nicht die richtige sein kann. Er fand auch, dafs dem so bereiteten Antimonzinnober bedeutende Quantitäten Chlorantimon beigemischt sind.

Antimon.

Eine Abhandlung von Derouen (1) über den Kermes und die beste Methode seiner Bereitung scheint uns keinen Auszug nöthig zu machen. Derouen hält den Kermes für Schwefelantimonhydrat, und glaubt, dafs bei seiner Bildung stets eine Verbindung von Schwefelantimon und Schwefelalkali entstehe, welche durch die Kohlensäure der Luft oder eine andre Säure zersetzt werde.

Nach Laroque (2) ist das Chlorantimon, welches durch Behandlung von rohem Schwefelantimon mit überschüssiger Salzsäure in der Wärme, Eindampfen und Destilliren dargestellt wird, defshalb arsenfrei, weil das in der Lösung enthaltene Schwefelarsen sich bei dem Destilliren schon vor dem Uebergehen des Chlorantimons ausscheidet. Die bei der Destillation zuerst entweichende Salzsäure ist nach ihm mit nur wenig Chlorantimon aber mit allem Schwefelarsen beladen; das nachher übergehende Chlorantimon, wenn die Vorlage rechtzeitig gewechselt wurde, arsenfrei.

Tellur.

Den bisherigen Erfahrungen entgegen fand Hartung-Schwarzkopf (3), dafs amorphes Tellur, welches durch Niederschlagen einer Lösung telluriger Säure mittelst schwefliger Säure erhalten war, sich in concentrirter Salpetersäure nicht löste, und dafs selbst bei fortgesetztem Erhitzen beide Körper nicht auf einander einwirkten.

Zinn.

Mulder (4) erhielt bei der Analyse des Bankazinns (in welchem er 99,961 pC. Zinn, 0,006 Kupfer, 0,014 Blei, 0,019 Eisen fand), wobei er das Zinn als Oxyd bestimmte

(1) J. pharm. [3] XV, 5; Pharm. Centr. 1849, 635; Chem. Gaz. 1849, 431. — (2) J. pharm. [3] XV, 161; Pharm. Centr. 1849, 654; Chem. Gaz. 1849, 436. — (3) Arch. Pharm. [2] LVIII, 150. — (4) Scheikundige Onderzoekingen V, 259; J. pr. Chem. XLVIII, 31; Pharm. Centr. 1849, 481; J. pharm. [3] XVII, 51; Chem. Gaz. 1849, 344.

und für das Atomgewicht dieses Metalls die von Berzelius bestimmte Zahl 58,824 annahm, einen Ueberschufs. Das Atomgewicht des Zinns ist nach ihm kleiner; von 100 reinem Zinn erhielt er in einem Versuch 127,56, Vlaanderen 127,56 und 127,43 Zinnoxyd; Mulder setzt hiernach das Atomgewicht des Zinns = 58 (100 Zinn müssen hiernach 127,59 Zinnoxyd geben).

Blei.

Als *Bleischwamm* bezeichnet Bolley (1) das Blei, welches in folgender Weise dargestellt ist. Auf eine Zinkplatte zollhoch aufgestrichner Brei von schwefels. Bleioxyd und Wasser, mit einer Zinkplatte überdeckt und in den oberen Theil einer nicht ganz gesättigten Kochsalzlösung getaucht, verwandelt sich nach einigen Tagen in eine zusammenhängende, weiche Bleimasse, welche durch Eintauchen in heifses Wasser von der sie durchdringenden Salzlösung befreit werden kann. Unter einer starken Presse läfst sich diese Masse in eine feste biegsame Bleiplatte verwandeln; sie läfst sich in Modelle eindrücken und giebt den Abdruck mit grofser Schärfe. Weniger stark geprefst oxydirt sich die Masse leicht.

Bley (2) hatte angegeben, durch Glühen des salpeters. Bleioxyds werde eine Verbindung von Bleioxyd mit Stickstoff, 2 PbO + N, gebildet. Stammer (3) ist zu dem Resultat gekommen, dafs die hierbei sich bildende schmutzig gelbrothe Verbindung nur ein Gemenge von Bleioxyd mit Mennige ist.

Verbindungen von Bleioxyd und Säuren des Stickstoffs.

Th. Bromeis (4) hat die durch Einwirkung des salpeters. Bleioxyds auf Blei entstehenden Salze untersucht. Die Darstellung dieser Salze geschah so, dafs die Auflösung des salpeters. Bleioxyds in verschiedenen Verhältnissen und verschieden lange mit einem Ueberschufs von Bleidrehspä-

(1) Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 380; Pharm. Centr. 1850, 59. — (2) J. pr. Chem. XXXIX, 23. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXX, 296. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXII, 38; Pharm. Centr. 1850, 177. Gerhardt's Betrachtungen über diese Salze vergl. Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 168.

nen meist der Siedehitze ausgesetzt wurde. Die Entwicklung von Stickoxyd, die bei etwa 80° beginnt, wird im späteren Verlauf der Operation kaum mehr wahrnehmbar; die Flüssigkeit färbt sich zuerst gelb, und verliert dann allmälig an Intensität der Farbe, ohne indefs wieder ganz farblos zu werden. Aufser dem zuerst entstehenden Salz läfst sich wohl kein anderes rein erhalten. Aufser dem erstern, welches in seinem Krystallwasser schmilzt, behalten alle übrigen Salze ihre Form nach dem Glühen. Die Auflösung der Salze in nicht ganz luftfreiem Wasser ist immer trübe; die Löslichkeit nimmt mit zunehmender Basis ab; die Salze sind schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht in Essigsäure; eine concentrirte Auflösung in letzterer zeigt unter einer gelblichen Flüssigkeit eine schwere ölartige, welche einige Zeit der Wärme ausgesetzt zu einer gummiähnlichen, sehr klebenden Masse wird. Alkohol und Aether fällen die Salze aus ihren Lösungen als gelblichweifses Pulver; salpeters. Kupferoxyd giebt damit einen hell-blaugrünen, salpeters. Quecksilberoxydul einen gelben Niederschlag, der sogleich schmutziggrün und endlich braunschwarz wird. Die Reaction der Salze ist alkalisch. Mit Ausnahme des vierfach-basischen salpetrigs. Salzes zersetzen sie sich schon bei etwa 85°. — Durch erste Einwirkung des salpeters. Bleioxyds auf Blei entsteht zweifach-basisches untersalpeters. Bleioxyd. Bromeis stellte es dar nach Péligot's Vorschrift durch Kochen gleicher Aequivalente beider Substanzen; es krystallisirt in strohgelben, glänzenden Blättern, in der Form rectangulärer Prismen mit rhombischer Pyramide; Péligot's Formel, $2\ PbO, NO_4 + HO$ fand Bromeis bestätigt. Das Salz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in der 85fachen Menge Wasser. Bei 85° beginnt es sich zu zersetzen; bei höherer Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser unter Aufblähen. — Als die Lösung des salpeters. Bleioxyds mehrere Tage hindurch über einem grofsen Ueberschufs von Blei im Sieden erhalten war,

Verbindungen von Bleioxyd und Säuren des Stickstoffs.

Verbindungen von Bleioxyd und Säuren des Stickstoffs.

setzten sich gleichzeitig mit einem unten zu besprechenden grünen Salz einzelne harte, hell-ziegelrothe, rhombische Krystalle ab ($\infty P : \infty P = 123^{0}$; $\breve{P} \infty : \bar{P} \infty = 63^{0}$; Spaltbarkeit parallel 0 P); die Analyse ergab die atomistischen Verhältnisse 7 PbO, NO_4, NO_5, 3 HO. — Péligot's Angaben über das von diesem zuerst dargestellte, auch durch Kochen der Lösung von 2 PbO, NO_4 + HO mit Blei entstehende, orangerothe Salz 7 PbO, 2 NO_4 + 3 HO fand Bromeis bestätigt; bei einem Versuch, das vorige Salz darzustellen, wurde ein gleichfalls orangerothes aber mehr glänzendes Salz erhalten, dessen Analyse zu der Formel 3 PbO, NO_3 + 4 PbO, NO_4 + 3 HO führte. — Zweifach-basisches salpetrigs. Bleioxyd entsteht, jedoch nur in geringer Menge, wenn man die Lösung von 2 PbO, NO_4 + HO einige Zeit hindurch über Blei sieden läfst; es setzt sich dann nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf diesem andern Salz in ziemlich langen goldgelben Nadeln (zwillingsartig verwachsenen rectangulären Prismen mit rhombischen Pyramiden) ab, deren Zusammensetzung 2 PbO, NO_3 + HO ist. — Dreifach-basisches salpetrigs. Bleioxyd (dessen Existenz Péligot leugnete) entsteht nach Bromeis immer, wenn man die Lösung des orangerothen Salzes einige Stunden lang über Blei sieden läfst; nach dem Erkalten der Flüssigkeit setzt es sich an die Wandungen in kleinen, meist zu concentrischen Gruppen vereinigten Krystallnadeln ab, welche bald feuerroth, bald grün sind, aber dieselbe Zusammensetzung 3 PbO, NO_3 besitzen. — Vierfach-basisches salpetrigs. Bleioxyd — welches das durch die äufserste Einwirkung des salpeters. Bleioxyds auf Blei, und zwar aus sehr verdünnten Lösungen sich bildende Salz ist, von Chevreul fleischfarben, von Péligot schwach rosenroth erhalten wurde — erhielt Bromeis aufserdem auch von hell-grünbrauner Farbe. Er fand die Zusammensetzung 4 PbO, NO_3 + HO bestätigt; das Wasser entweicht erst weit über 150^{0}.

Eisen.

Poumarède (1) giebt in einer nur auszugsweise bekannt gewordenen Abhandlung an, das Zink reducire bei etwas erhöhter Temperatur die Eisenoxydulsalze theilweise, wobei Eisen mit seiner gewöhnlichen Farbe und von 7,50 spec. Gew. niedergeschlagen werde; das Eisenchlorür lasse sich, unter Mitwirkung von Kohle, durch dampfförmiges Zink reduciren, und das so erhaltene Eisen zeige sich in Dendritenform, manchmal in hohlen Tetraëdern, und vom spec. Gew. 7,84. — Augustin (2) fand auf den Bruchflächen lange gebrauchter Gewehrläufe deutliche Würfel.

Hinsichtlich der Vorschläge von Desfosses (3) und Frickhinger (4) zur Bereitung von *Aethiops martialis* und von Jonas (5) zur Bereitung von Eisenjodür, *Tinctura ferri jodati* und *Tinctura ferri muriatici* müssen wir auf die unten angeführten Abhandlungen verweisen.

Kobalt.

Zur Darstellung von eisenfreiem Kobaltoxydul empfiehlt Louyet (6) folgendes (im Princip lange bekanntes) Verfahren. Schwefels. Kobaltoxydul, welches Eisenoxyd enthält, wird mit gallertartigem Kobaltoxydulhydrat versetzt oder theilweise mit kohlens. Natron gefällt, und dann einige Zeit hindurch bei Siedehitze erhalten. Das Eisen wird hierbei vollständig niedergeschlagen, indem Kobalt an seine Stelle in Auflösung übergeht.

Louyet hat weiter in Beziehung auf die als Thenard's Blau bekannte Verbindung von Kobaltoxyd und Thonerde gefunden, dafs eine Mischung von Thonerdehydrat und Kobaltoxydulhydrat erst bei einer dem Schmelzpunkt des Glases nahen Hitze die blaue Farbe giebt, in Rothglühhitze aber nur schwarz oder grau wird, während

(1) Compt. rend. XXIX, 518; Pharm. Centr. 1850, 24. — (2) Dingl. pol. J. CXII, 76; Pharm. Centr. 1849, 413. — (3) J. pharm. [3] XVI, 81; Pharm. Centr. 1849, 827. — (4) Repert. Pharm. [3] IV, 1; Pharm. Centr. 1850, 127. — (5) Arch. Pharm. [2] LIX, 257. — (6) Instit. 1849, 206; Laur. und Gerh. C. R. 1849, 368; J. pr. Chem. XLVII, 402; Pharm. Centr. 1849, 745. Vergl. Herschel's auch zur Analyse brauchbare Methode in Ann. ch. phys. [2] XLIX, 306.

Kobalt. eine Mischung von Thonerdehydrat mit phosphors. oder arsens. Kobaltoxydul schon bei Rothglühhitze die blaue Farbe giebt.

Rammelsberg (1) hat Versuche angestellt über die Zusammensetzung des Rückstandes, welcher bei dem Glühen von Kobaltoxydulhydrat, kohlens. und oxals. Kobaltoxydul an der Luft oder in Sauerstoff bleibt, indem er den Metallgehalt desselben durch Reduction mittelst Wasserstoff bestimmte. In solchem Rückstand von Kobaltoxydulhydrat fand er 74,28 pC. Metall; in dem von kohlens. Kobaltoxydul 72,69 bis 74,44 pC., in dem von oxals. Kobaltoxydul 73,62 bis 74,33 pC. Es hatte sich also in diesen Fällen Co_3O_4 = CoO, Co_2O_3 (enthält 73,46 pC. Kobalt) gebildet. Winkelblech und Beetz hatten hingegen bei dem Glühen von Kobaltoxydulhydrat Co_6O_7 (enthält 75,98 pC. Kobalt) erhalten, und letzterer vorgeschlagen, diese Verbindung ihrer Beständigkeit halber zur quantitativen Bestimmung des Kobalts anzuwenden. Nach Rammelsberg hängt es von der Temperatur ab, ob sich Co_3O_4 oder Co_6O_7 bildet, indem eine schwächere Glühhitze Co_3O_4 gebe; jedenfalls lasse sich bei analytischen Bestimmungen das Kobalt nicht mit Sicherheit aus dem Glührückstand von Kobaltniederschlägen ermitteln, sondern nur durch Reduction derselben mittelst Wasserstoff.

Das spec. Gewicht des durch Wasserstoff reducirten Kobalts fand Rammelsberg in 5 Versuchen zu 8,132 bis 9,495, im Mittel 8,957; das von Co_3O_4 in 3 Versuchen zu 5,833 bis 6,296, im Mittel zu 6,073.

Nickel. Das spec. Gew. des durch Wasserstoff reducirten Nickels fand er zu 8,975 und 9,261; das des Nickeloxyduls zu 6,661.

Kupfer. In einer ausgedehnten Abhandlung sucht Persoz (2) die Ansicht zu vertheidigen, das Kupferoxyd sei als eine

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 93; Pharm. Centr. 1849, 747. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXV, 257; Ann. Ch. Pharm. LXX, 321; J. pr. Chem. XLVII, 75.

Kupfer.

Verbindung von Kupferoxydul mit Sauerstoff, der Kupfervitriol als zweifach-schwefels. Kupferoxyd (Cu_2O) O, 2 SO_3 + Aq zu betrachten. Er sucht mittelst dieser Annahme einige auffallende Reactionen der Kupfersalze zu erklären, namentlich die, dafs Kupfervitriol und schwefels. Kali aufser dem Doppelsalz aus beiden auch basische Salze und zweifach-schwefels. Kali bilden. Nach ihm entsteht bei dieser Einwirkung auch ein basisch-schwefels. Kupferoxyd 3 CuO, SO_3 + 2 HO. Ein entsprechendes basisch-chroms. Salz entstehe bei der Einwirkung von einfach-chroms. Kali auf schwefels. Kupferoxyd; durch Erhitzen werde dasselbe zu einem Gemenge von einer Verbindung CuO, Cr_2O_3 und Kupferoxyd, welche erstere durch Salzsäure nicht angegriffen werde. Ein vollständigerer Auszug aus dieser Abhandlung ist nicht zu geben, und wir müssen hinsichtlich der näheren Ausführung der einzelnen Ansichten auf dieselbe verweisen; wir bemerken hier nur noch, dafs Persoz zur Analyse der Kupfersalze, mit Ausnahme der phosphorsauren, anräth, sie mit Salpeter zu schmelzen, bis das entstehende salpeters. Kupferoxyd zersetzt ist, und nach dem Auflösen der geschmolzenen Masse das abgeschiedene Kupferoxyd zu bestimmen. — Das Ungegründete der theoretischen Ansichten von Persoz hat Kühn (1) darzuthun gesucht.

Quecksilber. Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Quecksilberoxyd.

Roucher (2) hat die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf die gelbe und auf die rothe Modification des Quecksilberoxyds untersucht, und den Einflufs verschiedenartiger Lösungsmittel und der Temperatur.

Folgendes betrachtet er als die allgemeineren Resultate dieser Untersuchungen. In der Hitze entstehen bei der Einwirkung des Chlorids auf das Oxyd immer dieselben Producte, in welcher Modification das Oxyd und in welchem Lösungsmittel (Wasser oder Alkohol) das Chlorid

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 80. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 353; J. pr. Chem. XLIX, 363.

Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Quecksilberoxyd.

angewendet werden mag; es bildet sich unlösliches schwarzes HgCl, 2 HgO, welches rothes Oxyd enthält, und weifses, etwas lösliches 2 HgCl, HgO. — In der Kälte bildet das gelbe Oxyd immer gelbes HgCl, 3 HgO. Das rothe Oxyd bildet in der Kälte mit überschüssiger Chloridlösung, welches auch das Lösungsmittel sei, schwarzes HgCl, 2 HgO; ist das Oxyd im Ueberschufs vorhanden, so zeigt sich nur bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel eine lebhaftere Einwirkung, und Bildung von HgCl, 6 HgO + HO. — Auf die Natur des Products der Einwirkung hat endlich noch das Reiben Einflufs; mit Hülfe dieses Mittels wurde aus rothem Oxyd in der Kälte HgCl, 4 HgO dargestellt.

Roucher hat weiter noch mitgetheilt, in welcher Modification das Quecksilberoxyd in den verschiedenen Verbindungen mit Chlorid anzunehmen sei. Als *rothes* Oxyd: in HgCl, 2 HgO, schwarzen Blättchen, gebildet durch anhaltendes Kochen des Oxyds mit überschüssigem Chlorid; in HgCl, 4 HgO, dunkelbraunen Blättchen, gebildet durch Kochen der Mutterlaugen von der Behandlung des Chlorids mit kohlens. Kali; in HgCl, 4 HgO, dem fast amorphen Körper, welcher in der Kälte aus Chlorid und rothem Oxyd unter Einflufs des Reibens sich bildet; in HgCl, 5 HgO, schwärzlich braunen Nadeln, welche bei langsamer Einwirkung des Chlorids auf überschüssiges rothes Oxyd in der Kälte sich bilden; in HgCl, 6 HgO, dunkelbraunen Blättchen, gebildet aus überschüssigem rothem Oxyd durch Chlorid in der Kälte; in HgCl, 6 HgO + HO, gebildet aus überschüssigem rothem Oxyd durch häufig erneuerte Chloridlösung in der Kälte. — Als *gelbes* Oxyd: in 2 HgCl, HgO, wie dies durch Auflösung von Oxyd in kalter oder heifser Chloridlösung gebildet wird; in HgCl, 2 HgO, wie dies mit hell-ziegelrother Farbe aus einer Auflösung von Chlorid durch zweifach-kohlens. Kali gefällt wird; in HgCl, 2 HgO, wie dies mit rother, purpurner oder violetter Farbe durch Zusatz von 3 bis 4 Vol. Chloridlösung zu 1 Vol. Lösung von zweifach-koh-

lens. Alkali gefällt wird; in HgCl, 3 HgO, wie dies aus überschüssiger kochender Chloridlösung durch kohlens. Kali ziegelroth gefällt wird; in HgCl, 3 HgO, wie dies in hellbraunen Blättchen aus 1 Vol. Chloridlösung durch 1 Vol. zweifach-kohlens. Kali niedergeschlagen wird; in HgCl, 3 HgO, wie dies im amorphen Zustand aus gelbem Oxyd und Chlorid in der Kälte entsteht; in HgCl, 4 HgO, braunen goldglänzenden Blättchen, welche sich bei dem Abkühlen der Flüssigkeit absetzen, in welcher HgCl, 2 HgO, HgCl, 3 HgO u. a. zum Kochen erhitzt wurden; in HgCl, 4 HgO, welches mit verschiedenartigem Aussehen und amorph durch Ausziehen von HgCl, 2 HgO und HgCl, 3 HgO mittelst kochenden Wassers gebildet wird; in HgCl, 6 HgO, wie dieses als amorpher Körper durch überschüssiges gelbes Oxyd und Chlorid in der Kälte gebildet wird.

Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Quecksilberoxyd.

Jodquecksilber.

Zur Darstellung von Quecksilberjodid empfiehlt Dublanc (1), 100 Grm. Quecksilber mit 1 Kilogr. Alkohol zu übergiefsen, in Portionen von je 10 Grm. nach und nach 124 Grm. Jod zuzusetzen, und nach dem Zusatz jeder Portion zu schütteln, bis der Alkohol wieder farblos geworden ist; nach dem Zusatz der letzten 4 Grm. bleibt der Alkohol gefärbt, weil alles Quecksilber in Jodid verwandelt ist. Das Präparat wird mit Alkohol ausgewaschen; es ist krystallinisch und hyacinthroth.

Salpeters. Quecksilberoxydul.

Die Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit Salpetersäure untersuchten Marignac (2) und Gerhardt (3).

Läfst man verdünnte Salpetersäure bei gelinder Wärme auf überschüssiges Quecksilber einwirken, bis die zuerst heftige Einwirkung schwächer geworden ist, so setzen sich bei dem Abkühlen der abgegossenen, noch stark sauren,

(1) J. pharm. [3] XV, 164; Pharm. Centr. 1849, 656. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 315; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 55; Pharm. Centr. 1850, 137. — (3) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 225; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 74. Zusammenstellung der Resultate beider Abhandlungen, von Marignac Arch. ph. nat. XII, 51, von Gerhardt in seinen und Laurent's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 408.

Salpeters. Quecksilberoxydul.

Lösung Krystalle von einfach-salpeters. Quecksilberoxydul ab. Marignac und Gerhardt bestätigten für diese Krystalle die schon von C. G. Mitscherlich aufgestellte Formel Hg_2O, $NO_5 + 2\ HO$; nach den übereinstimmenden Angaben Beider gehören die Krystalle dem monoklinometrischen Systeme an, und die vorwaltenden Flächen sind nach der von Marignac gewählten Stellung ∞P, $\infty P \infty$, $(\infty P \infty)$, $+ P \infty$, $- P \infty$, $(P \infty)$, und die wichtigsten Neigungen nach den genaueren Messungen des letzteren : $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 83^\circ 40'$; $+ P \infty : \infty P \infty = 116^\circ 35'$; $- P \infty : \infty P \infty = 134^\circ 45'$; $(P \infty) : (P \infty)$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 102^\circ 2'$; Neigung der Hauptaxe zur Klinodiagonale $76^\circ 12\frac{1}{2}'$. Feingepulvert werden die Krystalle nach Marignac im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure wasserfrei.

Aus der Lösung des Quecksilbers in warmer verdünnter Salpetersäure setzen sich nach Gerhardt manchmal statt des neutralen Salzes prismatische Krystalle eines basischen Salzes ab, welche aber bei längerem Verweilen in der sauren Flüssigkeit in neutrales Salz übergehen. Nach Marignac bildet sich dasselbe Salz, wenn man die Krystalle des neutralen Salzes zusammen mit der Mutterlauge, aus der sie sich bildeten, und überschüssigem Quecksilber erwärmt und dann durch Abkühlen krystallisiren läfst (häufig bildet sich indefs so sogleich das folgende basische Salz). Diese prismatischen Krystalle gehören dem rhombischen System an; sie zeigen gewöhnlich $\infty P . \infty \bar{P} \infty . 0 P$, manchmal $m \bar{P} \infty$ und untergeordnet secundäre Pyramiden; nach Marignac ist $\infty P : \infty P = 83^\circ 52'$; $m \bar{P} \infty : m \bar{P} \infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 130^\circ 24'$. Die Analysen von Marignac und von Gerhardt stimmen überein, aber diese berechnen dafür verschiedene Formeln, indem Gerhardt annimmt, die Analyse ergebe den Quecksilbergehalt zu gering Nach Marignac ist das krystallisirte Salz $4\ Hg_2O$, $3\ NO_5 + HO$, nach Gerhardt $3\ HgO$, $2\ NO_5 + HO$.

Salpeters. Quecksilberoxydul.

	Gefunden		Berechnet	
	Marignac.	Gerhardt.	Marignac.	Gerhardt.
Quecksilberoxyd	82,5	82,2 bis 82,5	82,95	84,21
Stickstoff	4,2 bis 4,5	— —	4,19	3,78
Wasser	1,1 bis 1,3	1,9	0,90	1,21

Wird das einfach-salpeters. Quecksilberoxydul in wenig Wasser vertheilt und damit zum Sieden erhitzt, so bilden sich bei dem Erkalten der filtrirten Lösung glänzende triklinometrische Prismen eines andern basischen Salzes (Gerhardt). Dieselben Prismen bilden sich nach Marignac, wenn man die Lösung oder die Mutterlauge von einem der vorhergehenden Salze mehrere Stunden hindurch, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, mit überschüssigem Quecksilber sieden läfst, bei dem Abkühlen der entstehenden Lösung; oder wenn man die Krystalle von einem der vorhergehenden Salze bei gewöhnlicher Temperatur mit ihrer Mutterlauge und metallischem Quecksilber zusammen stehen läfst, wo sie allmälig in die harten und glänzenden, luftbeständigen, triklinometrischen Krystalle übergehen. Winkelmessungen an den letztern hat Gerhardt und besonders vollständig Marignac angestellt, in Beziehung auf welche wir auf die Abhandlungen selbst verweisen müssen. Die Zusammensetzung dieser Krystalle ist nach Marignac $5\ Hg_2O,\ 3\ NO_5 + 2\ HO$, nach Gerhardt (welcher auch hier annimmt, die Bestimmung des Quecksilbergehalts falle zu niedrig aus) $2\ Hg_2O,\ NO_5 + HO$.

	Gefunden		Berechnet	
	Marignac.	Gerhardt.	Marignac.	Gerhardt.
Quecksilberoxyd	85,2	85,2 bis 85,8	85,24	86,85
Stickstoff	3,4 bis 3,5	— —	3,44	1,88
Wasser	1,7	2,0 bis 2,2	1,48	2,92

Für das hellgelbe Pulver, welches bei der Einwirkung von kaltem Wasser auf eines der vorhergehenden Salze entsteht und durch heifses Wasser zersetzt wird, fanden Marignac und Gerhardt die schon von Kane angegebene Formel $2\ Hg_2O,\ NO_5 + HO$ (Gerhardt

Salpeters. Quecksilberoxydul.

betrachtet es als das zunächst vorhergehende Salz im amorphen Zustande).

Gerhardt hat noch Folgendes mitgetheilt :

Wenn man eine Auflösung von salpeters. Quecksilberoxydul abdampft, so bedecken sich die Wandungen des Gefäfses, wo die Hitze etwas stärker ist, mit einem hellgelben Oxyd-Oxydulsalz, welches mit dem von Brooks analysirten Hg_2O, 2 HgO, NO_5 identisch ist. Dasselbe Salz bildet sich, unter Entwicklung von Stickoxyd, bei dem Schmelzen des einfach-salpeters. Quecksilberoxyduls.

Gasförmige Untersalpetersäure verwandelt das Quecksilber in ein weifses krystallinisches Salz, welches nicht salpetrigs. Quecksilberoxyd sondern einfach-salpeters. Quecksilberoxydul ist, bei dessen Bildung in diesem Fall sich Stickoxyd entwickelt.

Bei dem Zusatz von phosphors. Natron zu überschüssigem, in Salpetersäure gelöstem, salpeters. Quecksilberoxydul bildet sich ein weifser oder schwach gelblicher, krystallinischer Niederschlag, der mit kaltem Wasser ausgewaschen werden kann und Hg_2O, NO_5 + 3 Hg_2O, PO_5 + 2 HO ist. Setzt man hingegen salpeters. Quecksilberoxydul zu überschüssigem phosphors. Natron, so ist der Niederschlag nicht krystallinisch, sondern dreibasisch-phosphors. Quecksilberoxydul; in einer Röhre schwach erhitzt, entwickelt dieses Salz metallisches Quecksilber und wird es zu dreibasisch-phosphors. Quecksilberoxyd, welches in der Hitze gelb, nach dem Erkalten aber weifs ist, und auch durch Zusatz von salpeters. Quecksilberoxyd zu überschüssigem phosphors. Natron dargestellt werden kann. — Bei Zusatz von phosphors. Natron zu überschüssigem salpeters. Quecksilberoxyd entsteht ein Doppelsalz von phosphors. und salpeters. Quecksilberoxyd.

Amidverbindungen des Quecksilbers.

Schrötter (1) hat versucht, die Amidverbindungen des Quecksilbers als Vielfache von Quecksilberoxydul oder

(1) Wien. Acad. Ber. 1849, Jan., 4; Repert. Pharm. [3] III, 393.

Oxyd, oder Chlorür oder Chlorid, zu betrachten, in welchen 1 oder mehrere Aequivalente des Sauerstoffs oder Chlors durch Amid ersetzt sind; er hat eine neue Nomenclatur dieser Verbindungen auf diese Betrachtungsweise gegründet.

Silber. Wittstein (1) empfiehlt zur Reduction des Chlorsilbers, 2 Theile desselben mit 1 Theil Kohle innig gemischt zu glühen; bei der Reduction wirkt nach ihm nur der Wasserstoff der Kohle. — Bolley (2) fand, dafs das Silber aus kupferhaltigen Lösungen leicht durch Rohrzucker bei Zusatz von Aetzammoniak oder Aetzkali in der Hitze metallisch ausgeschieden wird; der Niederschlag wird mit heifsem Wasser, dann mit heifser Essigsäure gewaschen.

Platin. Bei Digestion von Platinchlorid-Chlorammonium mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit löst sich, nach einer Untersuchung von Laurent und Gerhardt (3), ersteres allmälig auf, unter Bildung einer fast farblosen Lösung, aus welcher Weingeist reichliche weifse Flocken fällt, die zu einer harzartigen, blafsgelben, in Wasser leicht löslichen Masse eintrocknen; in der Flüssigkeit bleibt viel Chlorammonium gelöst. Die Zusammensetzung der bei 160° getrockneten harzartigen Masse entsprach der Formel $PtClN_2H_5$, wonach ihre Bildung durch die Formel $PtCl_2, NH_4Cl + NH_3 = PtClN_2H_5 + 2\ ClH$ ausgedrückt wäre; über 210° erhitzt entwickelt sie Chlorwasserstoff und wird unlöslich. Ihre Lösung giebt mit oxals., schwefels. und kohlens. Ammoniak weifse Niederschläge, welche indefs keine constante Zusammensetzung zeigten und auch nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Laurent und Gerhardt glauben, jene harzartige Masse sei die Chlorverbindung einer ähnlichen Basis, wie die von Gros und Reiset beschriebenen.

(1) Repert. Pharm. [3] II, 1; Pharm. Centr. 1849, 490. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 384; Pharm. Centr. 1850, 73. — (3) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 113; Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 223; J. pr. Chem. XLVI, 511. Fischer's frühere Beobachtungen vergl. Kastner's Archiv XIV, 150; Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 747.

Organische Chemie.

Allgemeines. Gährung.

Schubert (1) hat Untersuchungen über die Hefe veröffentlicht. Er stützt sich auf die Versuche von Brendecke (2), wonach verschiedene poröse Körper, Kohle, Papier, Schwefelblumen u. a., bei Zusatz von etwas saurem weins. Ammoniak in Krümelzuckerlösung Gährung hervorbringen können, und auf eigne, wonach durch poröse Körper auch ohne Zusatz von einem Salz und auch in einer Lösung von (reinem?) Rohrzucker Gährung eingeleitet werde, um zu beweisen, dafs auch die Hefe nur als poröser Körper wirke. Auf jedes Mittel, welches die Alkoholgährung einleite, müsse die Luft einige Zeit eingewirkt haben, und Absorption von Sauerstoff und Kohlensäure in dem Gährungsmittel finde hierbei statt. Sowohl Sauerstoff als Kohlensäure seien electronegative Substanzen; sie bilden einen Gegensatz zum electropositiven Alkohol und prädisponiren daher seine Entstehung, aber nur dann, wenn sie durch die kräftige Flächenanziehung der Hefe oder eines porösen Körpers in den Zustand starker Verdichtung übergeführt seien; die electrische Spannung könne durch Mithülfe mancher Salze erhöht werden, wenn diese nicht

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 197, 397. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 467; namentlich hinsichtlich dessen, dafs die Einleitung der Gährung in Zuckerlösung durch poröse Substanzen auf einer Unreinheit der Zuckerlösung beruht.

zugleich auch den Zucker oder das Ferment chemisch afficiren.

Cyanverbindungen. Constitution.

Schrötter (1) hat die Ansichten über die Constitution der Doppelcyanüre um eine vermehrt. Sie lassen sich, nach ihm, alle auf die Typen nMCy und M_5Cy_6 zurückführen, wobei M ein Aeq. Metall und n die Zahlen 1, 2, 3 und 11 bedeuten; nM oder 5 M können durch Ein oder durch mehrere Metalle repräsentirt werden, ebenso kann in den Cyanüren 2 MCy und 3 MCy ein Theil des Cyans durch Chlor, Brom, Jod oder Sauerstoff ersetzt sein. Der Form nMCy entsprechen z. B. die Cyanüre KCy,$KZnCy_2$,K_2FeCy_3 und (die Quadrat'schen Salze) $M_6Pt_5Cy_{11}$. Nach der Form M_5Cy_6 ist das Ferridcyankalium $K_3Fe_2Cy_6$, sowie die diesem entsprechenden Salze, zusammengesetzt.

Cyanblei.

E. Erlenmeyer (2) hat die Zusammensetzung des Niederschlags untersucht, der in einer wässrigen oder weingeistigen Auflösung von basisch-essigs. Bleioxyd durch Blausäure und nachherigen Zusatz von Ammoniak oder Kali entsteht. Sie entspricht der Formel 2 PbO, PbCy. Die Verbindung mufs bei Luftabschlufs ausgewaschen und sorgfältig getrocknet werden. Hieraus erklärt sich die Differenz in den Resultaten, die Kugler (3) bei der Analyse derselben Verbindung erhielt. — Blausaures Ammoniak giebt in Bleizuckerlösung einen geringen gelblichen Niederschlag; Blausäure allein erzeugt weder in salpeters. noch in neutralem oder basisch-essigs. Bleioxyd einen Niederschlag.

Ferridcyankalium-Natrium.

Ueberläfst man, nach Laurent (4), die Auflösung eines Gemenges von Ferridcyankalium und Ferridcyannatrium der freiwilligen Verdunstung, so setzen sich granatrothe cubische Krystalle ab, die wasserfrei sind und bei

(1) Wien. Acad. Ber. 1849, Mai, 316. — (2) J. pr. Chem. XLVIII, 356; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXII, 265. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 477. — (4) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 324.

gelindem Erhitzen zu einem Pulver decrepitiren. Die Analyse führte zu der Formel Fe_4Cy_{12}; K_3Na_3. Einmal erhielt Laurent das Salz im wasserhaltigen Zustande in grofsen, schwarzbraunen, sechsseitigen Prismen von etwa 120°, welche bei dem Umkrystallisiren in das cubische wasserfreie Salz übergingen; jene enthielten 6 Aeq. Wasser (gef. 14,5 pC.).

Berlinerblau.

Chevreul (1) hat, im Verfolg seiner Untersuchungen über das Verhalten des Berlinerblaus im Lichte, nachgewiesen, dafs das auf Porcellanplatten im leeren Raum dem Lichte ausgesetzte Blau unter Entwickelung von Cyan oder Blausäure entfärbt wird, und dafs es bei Zutritt von trockenem Sauerstoffgas unter Bildung von Eisenoxyd sogleich seine Farbe wieder erlangt. Das gebildete Eisenoxyd läfst sich der blauen Verbindung durch Salzsäure entziehen. Chevreul's frühere Versuche hierüber (2) waren mit auf seidenen oder baumwollenen Stoffen befestigtem Blau angestellt; das dabei entstandene Eisenoxyd wurde, selbst nach fünfmal wiederholter Entfärbung, nicht von Salzsäure aufgenommen.

Nitroprussidverbindungen.

L. Playfair (3) hat bei Untersuchung der Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium eine neue Klasse von Salzen entdeckt, welche er (nicht ganz geeignet) *Nitroprussides* nennt. Es war schon früher von L. Gmelin (4) und Anderen beobachtet, dafs die kaffeebraune Flüssigkeit, die durch Zersetzung von Ferrocyankalium mittelst Salpetersäure erhalten wird, durch Zusatz eines alkalischen Schwefelmetalls prachtvoll blau oder purpurroth gefärbt wird. Diese Farbenerscheinung verdankt, wie Playfair nachweist, ihre Entstehung der Zersetzung der gebildeten Nitroprussidverbindung durch das lösliche Schwefelmetall. Playfair hat

(1) Compt. rend. XXIX, 294; Instit. 1849, 298; J. pr. Chem. XLVIII, 187; Pharm. Centr. 1849, 749. — (2) Rev. scientif. industr. XXXVI, 74. 112. 151. — (3) Philos. Transact. 1849, II, 477; Phil. Mag. [3] XXXVI, 197. 271. 348; im Ausz. Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 170; J. pr. Chem. L, 36. — (4) Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 370.

Nitroprussidverbindungen.

seine schöne Untersuchung mit einem großsen Aufwand von analytischen Versuchen ausgeführt, und wenn auch die von ihm aufgestellte Formel für die neuen Salze durch anderweite Untersuchungen unhaltbar werden sollte, so werden die von ihm ermittelten Zahlen für die Berechnung doch immer von Wichtigkeit sein. — Er hat der Angabe der Eigenschaften und Zusammensetzung der von ihm untersuchten Salze einige Versuche vorausgeschickt, deren Ergebnisse für die Beurtheilung der Constitution der Nitroprussidverbindungen von Wichtigkeit sind. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium stellt sich anfangs eine reichliche Entwickelung von Stickoxydgas ein, die aber bald gänzlich aufhört, wenn man die Masse abkühlt. Es treten nun, als flüchtige Zersetzungsproducte, Cyangas, Blausäure, Stickgas, Kohlensäure und, nach dem stechenden Geruch zu schliefsen, auch Cyansäure auf. Die dunkelrothe Lösung setzt beim Abkühlen zuerst Salpeter und dann, wenn nicht zuviel Salpetersäure verwendet wurde, einen weifsen Körper ab, welchen Playfair als *Oxamid* erkannte. Nach dem Erwärmen oder längeren Stehen fällt dieselbe Eisenoxydulsalze nicht mehr blau, sondern dunkelgrün oder schieferfarbig. Um zu ermitteln, in welchem Zusammenhange das Stickoxydgas mit der Bildung der Nitroprussidverbindungen stehe, sättigte Playfair Cyankalium mit diesem Gas. Es wird davon leicht absorbirt, indem die Flüssigkeit roth wird und einen paracyanähnlichen Körper absetzt. Diese Lösung färbt sich für sich allein nicht mit einem löslichen Schwefelmetall, die Färbung tritt aber sogleich ein, wenn man durch Zusatz eines Eisenoxydulsalzes eine Ferrocyanverbindung erzeugt. Derselbe Erfolg zeigt sich beim Vermischen einer mit Stickoxydgas gesättigten Eisenvitriollösung mit Cyankalium. Stickoxydgas wird von einer neutralen Auflösung von Ferrocyankalium nicht absorbirt; mischt man diese aber mit einer hinreichenden Menge von Säure und erhitzt, so wird Stickoxydgas sehr leicht absorbirt und

Nitroprussidverbindungen.

die Flüssigkeit enthält dann nach vollendeter Einwirkung eine Nitroprussidverbindung. Die Ferrocyanwasserstoffsäure wird durch das Stickoxyd zuerst in Ferridcyanwasserstoffsäure und diese alsdann in Nitroprussidwasserstoff umgewandelt, indem die Flüssigkeit unter fortwährender Gasentwickelung roth wird. Playfair beobachtete, dafs sich hierbei stets Salpetersäure erzeugte, sofern die auch mit gewaschenem Stickoxyd dargestellte Säure, nach dem Neutralisiren mit kohlens. Alkali, Krystalle von einem salpetersauren Salz gab. Gestützt auf diese Versuche gelangte Playfair zu einer einfachen Methode der Darstellung von Nitroprussidverbindungen; zur Vermeidung von Wiederholungen haben wir dieselbe bei der Beschreibung des Nitroprussidnatriums mitgetheilt. Ferridcyankalium eignet sich zur Gewinnung der Nitroprussidverbindungen eben so gut als Ferrocyankalium.

Die Nitroprussidverbindungen haben sämmtlich so characteristische Eigenschaften, dafs sie nicht leicht mit anderen Cyanverbindungen verwechselt werden können. Die meisten sind rubinroth gefärbt und in Wasser mit derselben Farbe löslich; die wässrige Lösung wird durch Alkohol nicht gefällt; die löslichen krystallisiren leicht; die Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Eisen-, Zink- und Silberverbindungen sind fast ganz unlöslich. Als Ausdruck der Constitution der Nitroprussidmetalle stellt Playfair die complicirte Formel $Fe_5C_{24}N_{15}O_3$, 5 M = $Fe_5Cy_{12}N_3O_3$, 5 M auf; die weit einfachere Formel Fe_2Cy_5NO, 2 M, welche Playfair selbst für nicht unwahrscheinlich hält, verlangt einen um $\frac{1}{12}$ gröfseren Kohlenstoffgehalt. Nach beiden Formeln wäre $\frac{1}{6}$ des Cyans durch Stickoxydul vertreten, was eine Reduction des bei der Bildung der Nitroprussidverbindungen eine wichtige Rolle spielenden Stickoxyds voraussetzt. Die leichte Zersetzbarkeit, verbunden mit der eigenthümlichen Fähigkeit dieser Klasse von Cyanverbindungen, geringe Mengen anderer Cyanüre aufzulösen und damit ohne Aenderung der Form zu krystallisiren, eine Fähigkeit, die

auch den Quadrat'schen Platincyanverbindungen zuzukommen scheint, stellt ihrer analytischen Untersuchung Hindernisse entgegen, die sich in einer Unsicherheit der erhaltenen Zahlen und somit der daraus hervorgehenden Formeln kund geben (1).

Nitroprussidverbindungen.

Die *Nitroprussidwasserstoffsäure* erhält man durch Zersetzung der Silber- oder Baryumverbindung mit Salz- oder Schwefelsäure, oder auch weniger rein durch Fällung der Kaliumverbindung mit einer weingeistigen Lösung von Weinsäure, als stark saure dunkelrothe Flüssigkeit, die sich jedoch bald zersetzt, unter Abscheidung von Eisenoxyd, Bildung von Blausäure und eines löslichen Eisensalzes, das durch Ferrocyankalium nachweisbar ist. Im leeren Raume verdunstet liefert diese Auflösung zerfliefsliche Krystalle der Säure, die jedoch nie ganz rein sind. Sie sind dunkelroth, leicht löslich in Wasser, auch in Alkohol und Aether; die wässrige Lösung zersetzt sich in der Siedhitze. Ihre Zerfliefslichkeit und leichte Zersetzbarkeit verhinderten die genauere Ermittelung ihrer Zusammensetzung; die erhaltenen Zahlen entsprechen am nächsten der Formel Fe_5Cy_{12} $(NO)_3$, 5 H + 6 HO.

Nitroprussidnatrium ist am leichtesten krystallisirt zu erhalten; man bereitet es direct oder durch Zerlegung des Nitroprussidkupfers (oder auch Nitroprussideisens) mit ätzendem Natron, unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren. Man übergiefst 2 Aeq. gepulvertes gelbes Blutlaugensalz auf einmal mit 5 Aeq. käuflicher Salpetersäure, die vorher mit dem gleichen Volum Wasser vermischt ist. Das Salz löst sich mit kaffeebrauner Farbe, unter Entwickelung der oben erwähnten gasförmigen Producte; die Lösung enthält Ferridcyankalium, Nitroprussidkalium und salpetersaures Kali. Sie wird im Wasserbade digerirt, bis

(1) Behandelt man die Auflösung von Nitroprussidbaryum mit Quecksilberoxyd, so verwandelt sich ein Theil des Stickstoffs der Verbindung in Salpetersäure, was eher auf ein höheres Oxyd des Stickstoffs als auf Stickoxydul schliefsen läfst.

Nitroprussidverbindungen.

Eisenoxydulsalze nicht mehr blau, sondern schieferfarbig gefällt werden. Beim Abkühlen schiefst viel Salpeter und (bei weniger Salpetersäure) auch Oxamid an. Die Mutterlauge wird in der Kälte mit kohlensaurem Natron neutralisirt, zum Sieden erhitzt, der entstandene grüne oder braune Niederschlag abfiltrirt und die rubinrothe Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet. Zuerst schiefsen salpetersaures Kali und Natron an, bei weiterem Verdampfen setzen sich aus der heifsen Lösung prismatische Krystalle ab, die man herausnimmt und für sich umkrystallisirt; oder man fällt, und dies liefert das Salz am reinsten, die rothe Lösung mit Kupfervitriol, digerirt den ausgewaschenen Niederschlag mit (nicht überschüssigem) Aetznatron und verdampft das Filtrat zur Krystallisation. Das Nitroprussidnatrium bildet rubinrothe, dem Ferridcyankalium ähnliche Krystalle des rhombischen Systems, (nach Miller's Bestimmung) mit den vorwaltenden Flächen $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty . \bar{P} \infty$ ($\infty P : \infty P = 105^\circ 17'$; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 136^\circ 32'$; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 124^\circ 52'$). Es ist luftbeständig, in $2\frac{1}{2}$ Th. Wasser von 16° löslich, in heifsem Wasser ist es löslicher, bei 100° verliert es nichts an Gewicht. Aus den mit Proben von Salz, das von verschiedener Bereitungsweise stammte, ausgeführten zahlreichen Analysen berechnet Playfair die Formel $Fe_5Cy_{12}(NO)_3, 5 Na + 10 HO$. — Das *Nitroprussidkalium* wird genau in derselben Weise erhalten, wie die Natriumverbindung. Es ist sehr leicht löslich und deshalb schwierig krystallisirbar; die Krystalle gehören dem monoklinometrischen Systeme an, mit vorherrschenden Flächen $\infty P . (\infty P \infty) . - P . - P \infty . (\frac{1}{2} P \infty)$; $\infty P : (\infty P \infty) = 130^\circ 14'$; $- P : (\infty P \infty) = 125^\circ 55'$; $- P \infty$ zur Hauptaxe $= 57^\circ 56'$. Es löst sich in seinem gleichen Gewicht Wasser von 16°; am Licht wird es grünlich, seine Auflösungen zersetzen sich theilweise bei längerem Aufbewahren. Die Analyse führte für das bei 100° getrocknete Salz am nächsten zu der

Nitroprussidverbindungen.

Formel $Fe_2Cy_{12}(NO)_3$, 5 K + 3 HO. Im Wasserbad verloren die Krystalle 11,7 pC. Wasser. — Die wässrige und mit dem doppelten Volum Alkohol vermischte Lösung dieses Salzes läfst auf Zusatz von Aetzkali einen gelben Niederschlag fallen, der sehr wenig in Alkohol, leicht in Wasser löslich ist, und mit Säuren in ein Kalisalz und in Nitroprussidkalium zerfällt. Die Analyse, die nur annähernde Resultate geben konnte, führte für diese Verbindung zu der Formel $Fe_2Cy_{12}(NO)_3$, 5 K + 4 KO + 8 HO. Playfair hält es für wahrscheinlich, dafs 5 Aeq. Kali darin vorhanden sind. — Das *Nitroprussidammonium* ist sehr leicht zersetzbar und konnte deshalb nicht ganz rein dargestellt werden. Beim Zusammenbringen von überschüssigem Nitroprussideisen mit Ammoniak entsteht, während sich Stickgas entwickelt, eine rothe Auflösung, die unter der Luftpumpe nur schwierig krystallisirt. Sie setzt beim Erhitzen Berlinerblau ab und liefert dann dunkelrothe rhombische Krystalle ($\infty P . \infty \bar{P} \infty . \bar{P} \infty . 0 P$; $\infty P : \infty P = 91^\circ 56'$; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ in dem makrodiagonalen Hauptschnitt $= 69^\circ 45'$) eines etwas veränderten Salzes, dessen Analyse annähernd zu der Formel $Fe_2Cy_{12}(NO)_3$, 5 NH_4 + 2 HO führte. — *Nitroprussidbaryum* erhält man durch Zerlegung der Kupferverbindung mit Barytwasser, unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren. Unter der Luftpumpe schiefst es in dunkelrothen, in Wasser leicht löslichen quadratischen Krystallen ($P . 0 P . \infty P \infty$; $P : P$ in den Endkanten $= 120^\circ 30'$; $P : 0 P = 135^\circ 25'$) an, deren Analyse für das bei 100° getrocknete Salz besser mit der einfachen Formel Fe_2Cy_5NO, 2 Ba + 6 HO als mit der den vorhergehenden Salzen correspondirenden $Fe_2Cy_{12}(NO)_3$, 5 Ba + 15 HO übereinstimmte. Bei 100° verlor die Verbindung 14,9 bis 15,2 pC. Wasser. Erhitzt man die Auflösung des Nitroprussidbaryums zum Sieden, so scheidet sich ein braunes, Eisen- und Baryt-haltiges Pulver ab und das Filtrat liefert beim Verdunsten Krystalle von derselben Form wie das unveränderte Salz, aber von wechselnder Zusammen-

Nitroprussidverbindungen.

setzung. — *Nitroprussidcalcium* erhält man durch Zersetzung der Kupfer- oder Eisenverbindung mit nicht überschüssiger Kalkmilch. Es zersetzt sich sehr leicht, unter Abscheidung von Berlinerblau. Die Krystalle sind monoklinometrisch, $\infty P . \infty P \infty . 0 P$; $\infty P \infty : 0 P = 82^\circ$; $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt $= 140^\circ$. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser; sie verloren bei 100° 17,85 pC. an Gewicht. Die Analyse, die in Folge der leichten Zersetzbarkeit nur annähernde Zahlen gab, führte zu der Formel $Fe_5Cy_{12} (NO)_3, 5 Ca + 5 HO$; das krystallisirte Salz enthält noch weitere 15 Aeq. Wasser. — Lösliche Nitroprussidverbindungen geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen röthlichweifsen Niederschlag, der durch Salzsäure und ätzende Alkalien leicht zersetzt wird. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Verbindung entspricht der Formel $Fe_5 Cy_{12} (NO)_3, 5 Ag + 2 HO$. Die Auflösung derselben in Ammoniak setzt beim Stehen glänzende Krystalle einer leicht zersetzbaren Verbindung des Silbersalzes mit Ammoniak ab. — Beim Vermischen eines löslichen Kupfersalzes mit einer Nitroprussidverbindung erhält man einen blafsgrünen, im Lichte schiefergrau werdenden Niederschlag, der unlöslich in Wasser und Alkohol ist und von ätzenden Alkalien, unter Bildung eines löslichen Nitroprussidmetalls, leicht zersetzt wird. Auf dieser Zersetzung beruht eine der besten Methoden zur Gewinnung der löslichen Salze im reinen Zustande. Die bei 100° getrocknete Kupferverbindung hat die Formel $Fe_5 Cy_{12} (NO)_3, 5Cu + HO$ (1). — *Eisenoxydulsalze* geben mit löslichen Nitroprussidmetallen einen lachsfarbigen Niederschlag, $Fe_5Cy_{12} (NO)_3, 5 Fe + 8 HO$ (bei 100°) — *Eisenoxydsalze* werden nicht gefällt. — *Zinkoxydsalze* geben einen blafsröthlichen Niederschlag, dessen Zusammensetzung durch die Formel $Fe_5Cy_{12} (NO)_3$,

(1) Wir können zufügen, dafs die Kupferverbindung sich mit Leichtigkeit in neutralem oxalsaurem Kali löst; aus der grünen Auflösung krystallisirt oxals. Kupferoxyd-Kali.

5 Zn + 2 HO ausgedrückt wird. — Neutrale Salze von Bleioxyd, Quecksilberoxyd und den Oxyden des Zinns geben keinen Niederschlag; basische Bleisalze werden weifs, Nickeloxydulsalze schmutzig weifs und Kobaltoxydulsalze fleischfarbig gefällt. — Aetzende Alkalien verändern die rothe Farbe der löslichen Nitroprussidmetalle in Orange; beim Kochen damit zerfallen die letztern in Stickgas, Eisenoxyd, Ferrocyanmetall und salpetrigs. Salz. Für diese Zersetzung des Nitroprussidnatriums giebt Playfair die Gleichung : $2[Fe_5Cy_{12}(NO)_3, 5 Na] + 9 NaO = 8 (FeCy_3, 2 Na) + 3(NaO,NO_3) + Fe_2O_3 + 3N$. — Ueberschüssiges Ammoniak entwickelt, selbst in der Kälte, Stickgas, während eine schwarze unkrystallisirbare Substanz bleibt. Die characteristischste Veränderung erleiden die Nitroprussidverbindungen durch lösliche Schwefelmetalle. Bringt man eine Auflösung derselben mit einer auch nur sehr geringen Menge eines Schwefelalkalimetalles zusammen, so entsteht sogleich eine prachtvolle purpurrothe oder blaueFarbe, die so intensiv ist, dafs Playfair sie für das empfindlichste Entdeckungsmittel löslicher Schwefelmetalle hält. In wässriger Lösung ist die Farbe nur sehr vorübergehend; vermischt man alkoholische Lösungen von Nitroprussidnatrium und von Einfach-Schwefelnatrium, so fällt die purpurfarbige Verbindung in öligen Tropfen nieder, die im leeren Raume in der Regel zu einem grünen Pulver eintrocknen, das ein Gemenge der purpurfarbigen Verbindung mit ihren Zersetzungsproducten ist. Playfair ermittelte die Zusammensetzung einer möglichst unveränderten Probe der trocknen blauen Verbindung, und fand dafür annähernd die Formel $Fe_5Cy_{12} N_3 O_3, 5 Na + 3 NaS + 6 HO$. Die noch unveränderte blaue Verbindung wird durch Eisenoxydulsalze mit derselben blauen Farbe, von Bleisalzen gelblichbraun, von Kupfersalzen braun gefällt. In Wasser gelöst geht ihre purpurblaue Farbe bald in roth über, und Bleisalze geben dann einen rothen Niederschlag. Die rothe Lösung zersetzt sich ebenfalls bald, indem Eisenoxyd und Schwefel niederfällt; die über-

Nitroprussidverbindungen.

Nitroprussidverbindungen.

stehende Flüssigkeit enthält ein Ferrocyanmetall, ein Schwefelcyanmetall und ein salpetrigs. Salz, während gleichzeitig Stickgas, Blausäure und in der Siedhitze auch Ammoniak als Producte der Umsetzung auftreten. Playfair drückt diese Zersetzung durch die Gleichung $2(Fe_8Cy_{12}N_3O_3, 5Na + 3NaS) + 2HO = 7(FeCy_3, 2Na) + (CyS_2, Na) + (NaO, NO_3) + Fe_3O_4 + S_4 + 2HCy + 2N$ aus. Das Auftreten von Ammoniak hält er für secundär und aus der Umwandlung von Eisenoxydul in Eisenoxyd (welches letztere allein beobachtet wurde) auf Kosten der Elemente des Wassers hervorgehend, dessen Wasserstoff mit dem Stickstoff zu Ammoniak zusammentrete. Von Gregory's Beobachtung ausgehend, dafs Schwefelstickstoff mit ätzenden Alkalien eine vorübergehende Amethystfarbe erzeugt, bei deren Verschwinden Ammoniak entwickelt wird, hält es Playfair auch für möglich, dafs die blaue Verbindung $= Fe_5Cy_{12}N_3S_3, 5Na + 3NaO + 6HO$ sei. Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine alkoholische Lösung von Nitroprussidnatrium, so erzeugt sich nach und nach ein Niederschlag, der aus Schwefel, Berlinerblau und Ferrocyannatrium besteht; die überstehende braune Flüssigkeit enthält eine eigenthümliche Schwefelverbindung, deren Natur nicht ermittelt ist. — Chlor oder schweflige Säure ruft keine Zersetzung hervor; bei dem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure tritt dieselbe vergängliche Purpurfarbe auf, wie mit löslichen Schwefelmetallen. Berlinerblau löst sich in überschüssigem Nitroprussidnatrium zu einer schön blauen Flüssigkeit auf; bei mehr Berlinerblau entsteht eine unlösliche Doppelverbindung, die an kochendes Wasser Nitroprussidnatrium abgiebt.

Gerhardt (1) hält, von der Bildung der Nitroprussidwasserstoffsäure aus Ferridcyanwasserstoffsäure durch Stickoxydgas ausgehend ($Fe_2Cy_6, H_3 + NO_2 = Fe_2Cy_5NO_2, H_2 + CyH$) die Formel $Fe_2Cy_5NO_2, 2M$ für den wahren Aus-

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 147.

druck der Zusammensetzung der Nitroprussidmetalle. Die nachstehende Zusammenstellung der von Playfair erhaltenen Zahlen mit den nach seinen und nach Gerhardt's Formeln berechneten zeigt in der That eine Uebereinstimmung zu Gunsten der letzteren.

Nitroprussidverbindungen.

	Kohlenst.	Stickst.	Wasserst.	Eisen.	bas. Metall.
Krystall. Säure, gefunden	24,7bis 24,9	36,7	1,7 bis 1,8	23,7 bis 23,9	—
$Fe_2\ Cy_5\ NO_2,\ H_2 + 2\ HO$ (Gerh.)	25,4	35,6	1,6	23,7	—
$Fe_5\ Cy_{12}\ (NO)_3,\ H_5 + 6\ HO$ (Playf.)	24,9	36,3	1,9	24,2	—
Ammoniumsalz, gefunden	22,6	45,9	3,2	22,1	—
$Fe_2\ Cy_5\ NO_2,\ 2\ NH_4$ (Gerh.)	23,8	44,4	3,1	22,2	—
$Fe_5Cy_{12}(NO)_3,\ 5\ NH_4,\ 2\ HO$ (Playf.)	23,0	44,7	3,5	22,3	—
Kaliumsalz, gefunden	19,6	—	0,7	19,05	26,4
$Fe_2\ Cy_5\ NO_2,\ 2\ K$ (Gerh.)	20,4	—	—	19,0	26,5
$Fe_5\ Cy_{12}(NO)_3,\ 5\ K,\ 3\ HO$ (Playf.)	19,4	—	0,4	18,9	26,3
Natriumsalz, gefunden	19,5bis 20,4	27,8 bis 28,8	1,3 bis 1,6	19,3 bis 19,9	15,2bis 16,3
$Fe_2\ Cy_5\ NO_2,\ 2\ Na + 4\ HO$ (Gerh.)	20,1	28,1	1,3	18,8	15,4
$Fe_5\ Cy_{12}\ (NO)_3,\ 5Na + 10HO$ (Playf.)	19,9	29,0	1,3	19,3	16,0
Baryumsalz, gefunden	14,9bis 15,1		1,2 bis 1,5	14,0 bis 14,1	34,4bis 34,8
$Fe_2\ Cy_5\ NO_2,\ 2\ Ba + 4\ HO$ (Gerh.)	15,4	—	1,1	14,4	35,0
$Fe_2\ Cy_5\ NO,\ 2\ Ba + 6\ HO$ (Playf.)	15,0	—	1,5	14,0	34,3
$Fe_5\ Cy_{12}\ (NO)_3,\ 5\ Ba + 15HO$ (Playf.)	14,4	—	1,5	14,0	34,4
Silbersalz, gefunden	13,3	19,3	0,25	13,0	50,1
$Fe_2\ Cy_5\ NO_2,\ 2\ Ag$ (Gerh.)	13,8	19,4	—	12,9	50,0
$Fe_5\ Cy_{12}(NO)_3,\ 5\ Ag + 2HO$ (Playf.)	13,4	19,5	0,2	13,0	50,1

Wenn die von Gerhardt vorgeschlagene Formel sich als die richtige ausweist, dann müssen die von Playfair, aufser Blausäure, beobachteten anderen flüchtigen Zersetzungsproducte (Cyan, Cyansäure, Kohlensäure und Stickgas) durch secundäre Einwirkung der Salpetersäure gebildet worden sein.

Platincyanmetalle.

Quadrat hat seine, schon im Jahresber. für 1847 u. 1848 S. 482 erwähnten, Untersuchungen über Platincyanverbindungen fortgesetzt (1). Die beschriebenen, nach der Formel

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 300; Wien. Acad. Ber. 1849, Juni und Juli, 10; Pharm. Centr. 1849, 657.

Platincyanmetalle.

$Pt_5M_6Cy_{11}$ zusammengesetzten Platincyanmetalle existiren nach ihm wirklich; er hält es aufserdem für wahrscheinlich, dafs noch mehrere andere Reihen von Platincyanverbindungen bestehen. — Das *Platincyankalium*, $Pt_5K_6Cy_{11}$, krystallisirt bei Anwendung von überschüssigem Cyankalium leicht heraus, durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhält man es rein; kocht man es aber längere Zeit mit Wasser, so steigt in den durch öfteres Umkrystallisiren erhaltenen Verbindungen der Platingehalt von 49,05 pC. auf 51,65 pC., welch letzterer der Formel $PtKCy_2$ entspricht. Quadrat erwähnt, dafs seine frühere Angabe, wonach die aus Platincyankupfer mittelst Schwefelwasserstoff bereitete Platincyanwasserstoffsäure sowie die damit gewonnenen Salze eine Schwefelcyanverbindung enthalten, sich nicht auf die von ihm zuerst beschriebenen Salze beziehen könne, da dieselben schwefelfrei seien.

Quadrat beschreibt vorerst noch einige Salze der einfachen Platincyanreihe, die alle aus dem *Platincyankupfer*, $PtCuCy_2$, erhalten wurden; letzteres weicht von der Verbindung $Pt_5Cu_6Cy_{11}$ nur in der Zusammensetzung ab; es bildet zwei krystallisirbare, blaue Verbindungen mit Ammoniak. — Das *Platincyannatrium* (bei 280° getrocknet $PtNaCy_2$) — durch Kochen von Platincyankupfer mit überschüssigem kohlensaurem Natron erhalten — bildet grofse, farblose, monoklinometrische Krystalle und löst sich in Wasser und in Alkohol; mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt es öfter einen hochrothen Niederschlag. — Das *Platincyancalcium* entsteht durch Kochen der Kupferverbindung mit Aetzkalk; es krystallisirt in dünnen monoklinometrischen Nadeln, die denselben Trichroismus wie das folgende Salz zeigen. Bei 180° verlor es 20,38 pC. Wasser; es ist dann $= PtCaCy_2$. Mit Chlorcalcium geht es eine krystallisirbare Verbindung ein. — Das *Platincyanbaryum* schiefst in sechsseitigen monoklinometrischen Prismen mit Endfläche an; es ist tief citrongelb, auf den Prismaflächen zeigen die Krystalle violettblaues Schillern, in der Axenrichtung lichtes Gelb-

grün. Es enthielt 15,3 pC. Wasser; bei 180° getrocknet ist es $PtBaCy_2$. — Das *Platincyanmagnesium* (bei 280° getrocknet $PtMgCy_2$) hat dieselbe Form wie das Salz $Pt_5Mg_6Cy_{11}$. Es schiefst aus concentrirter alkoholischer Lösung farblos an; beim Verdunsten des Alkohols werden die Krystalle zuerst schwefelgelb, dann fleischroth; aus heifs gesättigter wässriger Lösung setzen sich blutrothe Krystalle ab. — Mit Ammoniak färbt sich Platincyanwasserstoff zuerst gelb, dann mit überschüssigem Ammoniak weifs; die weifse Verbindung wird an der Luft, unter Ammoniakverlust, wieder gelb. Ein ähnliches Verhalten zeigen die prismatischen Krystalle, die man durch Verdampfen von Platincyankalium mit schwefelsaurem Ammoniak und Ausziehen der trockenen Masse mit Alkohol erhält. — Andererseits hat Gerhardt (1) das nach der Methode von Quadrat dargestellte Platincyankalium nochmals der Analyse unterworfen; er fand dafür, wie Laurent (2), die Formel KCy, PtCy + 3HO.

Platincyanmetalle.

Säuren und dahin Gehöriges. Aepfelsäure.

Nach H. Schulze (3) soll sich bei dem Krystallisiren einer Mischung der Lösungen von schwefels. Kupferoxyd und äpfels. Ammoniak zuerst ein etwaiger Ueberschufs ersteren Salzes und dann ein Doppelsalz von äpfels. Kupferoxyd und schwefels. Ammoniak in schönen grasgrünen, spiefsigen, an der Luft sich nicht verändernden Krystallen ausscheiden.

Bernsteinsäure.

Piria (4) hatte gezeigt, dafs das Asparagin, welches krystallisirt die Elemente von Aepfelsäure und Ammoniak enthält, bei der Gährung Bernsteinsäure liefert. Dessaignes (5) hat nun gefunden, dafs äpfels. Kalk, in einem offnen Gefäfse mit Wasser an der Luft während

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 146. — (2) Vergl. Jahresber. für 1847 u. 1848, 484. — (3) Arch. Pharm. [2] LVII, 273. — (4) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 816. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXV, 253; Compt. rend. XXVIII, 16; Instit. 1849, 1; J. pharm. [3] XV, 264; Ann. Ch. Pharm. LXX, 102; J. pr. Chem. XLVI, 380; Pharm. Centr. 1849, 186. Das Asparagin fand Dessaignes in den jungen Schöfslingen jeder Art von Leguminosen.

Bernsteinsäure.

mehrerer Monate sich selbst überlassen, allmälig eine schleimige Substanz, Krystalle von gewässertem kohlens. Kalk und feine Prismen von Bernsteinsäure bildet. — Liebig (1) fand bei der Untersuchung dieser Zersetzung der Aepfelsäure Folgendes. Ein Gemenge aus 1 äpfels. Kalk, 5 bis 6 Wasser und dem 10. Theil von dem Volumen des Wassers an Bierhefe zeigt an einem warmen Ort bald lebhafte Entwicklung von reiner Kohlensäure; der aufgeschlämmte äpfels. Kalk wird nach einigen Tagen körniger, die Körner werden immer gröfser und bestehen aus einer Verbindung von bernsteins. und kohlens. Kalk; die überstehende Flüssigkeit enthält essigs. Kalk. Die Zersetzung wird auch durch faulendes Fibrin oder faulenden Käse, an der Stelle von Hefe, rasch eingeleitet; bei Anwendung des letztern entwickelt sich zuletzt auch Wasserstoffgas. 3 Pfund roher äpfels. Kalk, wie er nach Liebig's Methode (2) aus dem Vogelbeersaft erhalten wird, mit 10 Pfund Wasser von 40° zu einem Teig gemacht, und mit 4 Unzen faulen Käses, die mit Wasser zerrieben waren, versetzt, kommen bei 30 bis 40° bald in Gährung, die in einigen Tagen beendet ist. Die gebildete Verbindung von bernsteins. und kohlens. Kalk wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, dann noch eine der hierzu verbrauchten gleiche Menge verdünnter Schwefelsäure zugesetzt, die Mischung zum Sieden erhitzt bis die körnige Beschaffenheit des festen Salzes verschwunden ist, und durch einen leinenen Spitzbeutel filtrirt. Die Flüssigkeit enthält sauren bernsteins. Kalk und Bernsteinsäure; sie wird bis zur Bildung einer Krystallhaut abgedampft, concentrirte Schwefelsäure zugesetzt bis sich kein schwefels. Kalk mehr niederschlägt; die mit Wasser verdünnte und abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Krystallisation gebracht, und die erhaltene Bernsteinsäure durch Umkrystallisiren und

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 104; Pharm. Centr. 1849, 570. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXVIII, 259.

Bernsteinsäure.

Behandeln mit etwas Blutkohle gereinigt. Aus 3 Pfund äpfels. Kalk erhielt Liebig 15 bis 16 Unzen blendendweifse Bernsteinsäure. — Später (1) fand Liebig noch, dafs um so mehr Bernsteinsäure erhalten wird, um je langsamer und ruhiger die Gährung vor sich geht; bei Entwicklung von Wasserstoffgas findet eine andre Gährung statt, bei welcher keine Bernsteinsäure gebildet oder die gebildete zerstört wird. Ein Viertel Schoppen (125 Cubikcentim.) Bierhefe auf 1 Pfund trocknen äpfels. Kalk und 6 Pfund Wasser ist ein gutes Verhältnifs zur Darstellung der Bernsteinsäure. Als 19 Pfund äpfels. Kalk mit doppelt so viel Käse als sonst der Gährung überlassen wurden, stellte sich diese den 7. Tag mit grofser Heftigkeit ein; nahe die Hälfte des sich entwickelnden Gases bestand aus Wasserstoff; es wurde nicht über 1 Pfund Bernsteinsäure erhalten; an der Stelle von Essigsäure fanden sich in der Mutterlauge 24 bis 30 Unzen (mit Essigsäure verunreinigte) Buttersäure; durch Destillation der Mutterlauge, welche die Kalksalze enthielt, wurde ein ölig-ätherartiges, farbloses, nach Borsdorferäpfeln riechendes, in Wasser lösliches und durch Chlorcalcium oder kohlens. Kali daraus abscheidbares Fermentoleum erhalten (2). Die hier vorkommenden Zersetzungen erklären sich nach Liebig durch die Formeln :

$$\underbrace{6\,C_4H_2O_4}_{\text{Aepfelsäure}} + 3\,HO = \underbrace{4\,C_4H_3O_4}_{\text{Bernsteinsäure}} + \underbrace{C_4H_3O_3}_{\text{Essigsäure}} + 4\,CO_2$$

$$\underbrace{4\,C_4H_2O_4}_{\text{Aepfelsäure}} + 4\,HO = \underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Buttersäure}} + 8\,CO_2 + 4\,H$$

$$\underbrace{3\,C_4H_3O_4}_{\text{Bernsteinsäure}} = \underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Buttersäure}} + 4\,CO_2 + H$$

Nach Vorwerk (3) ist in der schwarzen kohleartigen Masse, die bei der Aetherbereitung sich bildet, Bernsteinsäure enthalten, welche durch gleiche Behandlungsweise, wie die des Bernsteins behufs der Säurebereitung ist, daraus dargestellt werden könne (?).

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 363; Pharm. Centr. 1849, 742. — (2) Die Bildung dieses Fermentoleum haben nachher auch Rump und Retschy beobachtet (Repert. Pharm. [3] IV, 82). — (3) Jahrb. pr. Pharm. XIX, 265.

Weinsäure. Wittstein (1) empfiehlt, bei der Darstellung von kohlens. Kali aus Weinstein einen Theil der Säure des letztern in der Art zu gewinnen, dafs man 30 Th. gepulverten Weinstein mit 6 Th. Kalkhydrat und 90 Wasser einige Tage bei gelinder Wärme digerirt, den gebildeten weins. Kalk durch Schwefelsäure zersetzt, und die von dem weins. Kalk abfiltrirte Flüssigkeit, welche nur Spuren von Kalk enthält, auf neutrales weins. Kali oder kohlens. Kali benützt.

Wackenroder (2) hat Untersuchungen über die Zusammensetzung des Boraxweinsteins mitgetheilt. Die concentrirte Lösung des aus 1 Th. Borax und 3 gereinigten (aber doch kalkhaltigen) Weinsteins zusammengesetzten setzt allmälig ein fein-krystallinisches Pulver ab, in welchem 19,2 pC. Kali, 4,3 Kalk, 1,0 Natron, 61,3 wasserfrei gedachte Weinsäure, 2,0 Borsäure und 12,2 Wasser gefunden wurden. In dem nach obigem Verhältnifs bereiteten Boraxweinstein ist $\frac{1}{3}$ des Weinsteins im Ueberschufs vorhanden und dem eigentlichen Doppelsalz nur beigemengt, und scheidet sich aus der Lösung desselben allmälig ab. Behufs der zweckmäfsigsten Darstellung des Boraxweinsteins empfiehlt Wackenroder, 24 Th. (2 At.) krystallisirten Borax mit 59 Th. (5 At.) trocknen, mit Salzsäure möglichst gereinigten Weinsteinpulvers in 180 Th. Wasser bei gelinder Wärme zu lösen, zu filtriren und abzudampfen; bei 50 bis 130° getrocknet, bis das Gewicht nicht mehr abnimmt, hält sich dieses Präparat nachher ohne Veränderung (auch der aus 1 Th. Borax auf 3 Th. Weinstein dargestellte Boraxweinstein ist nur dann veränderlich oder zerfliefslich, wenn er unvollkommen getrocknet wurde). Bei dem vollständigen Trocknen geht so viel Wasser fort, dafs 4 At. Weinsäure als zu $C_8H_2O_8$ umgebildet anzusehen wären.

Traubensäure. Hinsichtlich der Entstehung der Traubensäure hat Kestner, der Entdecker derselben, Folgendes mitgetheilt (3).

(1) Repert. Pharm. [3] II, 313. — (2) Arch. Pharm. [2] LVIII, 4; Pharm. Centr. 1849, 566. — (3) Compt. rend. XXIX, 526.

Traubensäure.

Die Traubensäure wurde in Thann etwa von 1822 bis 1824 erhalten; damals sättigte man den Weinstein mit kohlens. Kalk und vollendete die Zersetzung durch Chlorcalcium, zersetzte den weins. Kalk mit stark überschüssiger Schwefelsäure, dampfte die Lösung von Weinsäure über freiem Feuer ab und bleichte sie durch Chlor. Später zerlegte man den Weinstein durch Aetzkalk, zersetzte mit nur wenig überschüssiger Schwefelsäure, und wandte nicht mehr Chlor zum Bleichen der Lösung an; nun erhielt man nie mehr Traubensäure. — Pelouze (1) theilte eine Erfahrung von White mit, wonach (in Glasgow?) um 1829 bei der fabrikmäfsigen Bereitung von Weinsäure andre Krystalle erhalten wurden, die wohl Traubensäure waren; der angewandte Weinstein stammte aus Neapel, Sicilien und Oporto. Kestner erinnerte sich nun, dafs er 1822 bis 1824 auch Weinstein aus Italien verarbeitet habe.

Pasteur (2) hat seine Untersuchungen über die Traubensäure, von welchen einiges bereits früher bekannt und im Jahresbericht für 1847 und 1848 (S. 32) besprochen worden war, jetzt vollständig mitgetheilt. — Die Traubensäure besteht hiernach aus zwei Säuren, welche er nach ihrer Einwirkung auf die Polarisationsebene als *acide dextroracémique* (welche mit Weinsäure identisch ist) und *acide lévoracémique* unterscheidet; wir wollen diese Bezeichnungen durch rechtsdrehende und linksdrehende Traubensäure wiedergeben, die Verbindung aus beiden aber wie bisher als Traubensäure schlechtweg bezeichnen. Bei Verbindung der Traubensäure mit den meisten Basen erhält man krystallisirte Salze, von welchen jeder Krystall Traubensäure enthält; nur bei der Darstellung von traubens. Natron-

(1) Compt. rend. XXIX, 557. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 56; im Ausz. Compt. rend. XXVIII, 477; XXIX, 297; Instit. 1849, 124. 298. Dumas, Regnault, Balard und Biot's Bericht Compt. rend. XXIX, 433; Instit. 1849, 337. Biot's optische Versuche, welche Pasteur's Angaben bestätigen, Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 99. Vergl. auch S. 127 dieses Jahresberichts.

Traubensäure.

Ammoniak und traubens. Natron-Kali geht eine Spaltung der Traubensäure vor sich, so dafs rechtsdrehend-traubens. Salz von linksdrehend-traubensaurem gesondert krystallisirt. — Bei langsamer Krystallisation einer Lösung von traubens. Natron-Ammoniak bilden sich zweierlei Arten von Krystallen, die sich in ihrer Form wie Bild und Spiegelbild oder wie rechts und links unterscheiden. Der Unterschied zwischen ihnen wird deutlich, wenn man sich ein rhombisches Prisma mit gerader Endfläche denkt, welches mit einer schärferen Prismakante dem Beobachter zugewendet sei; sind an ihm durch hemiëdrisch auftretende Flächen die Kanten zwischen Prisma und gerader Endfläche oben vorn rechts und oben links hinten, unten vorn links und unten hinten rechts abgestumpft, so wird man dieses Prisma nie so stellen können, dafs es (immer mit einer scharfen Prismakante dem Beobachter zugewendet) eine solche Abstumpfungsfläche oben vorn links u. s. w. zeige. Ein solches Prisma hingegen, welches bei derselben Stellung solche hemiëdrische Abstumpfungsflächen oben vorn links, oben hinten rechts, unten vorn rechts und unten hinten links trägt, ist das Spiegelbild der vorhergehenden Form. Die zweierlei Krystalle, welche sich bei der Krystallisation des traubens. Natron-Ammoniaks absetzen, unterscheiden sich von einander nur dadurch, dafs kleine Abstumpfungsflächen an ihnen hemiëdrisch und in dieser Art verkehrt vorkommen. Die Krystalle zeigen Combinationen rhombischer Prismen, an welchen aufser der horizontalen (geraden) Endfläche auch die beiden vertikalen Endflächen vorkommen; stellt man diejenige dieser vertikalen Endflächen nach vorn, deren Combinationskanten zu der horizontalen Endfläche durch je zwei kleine Flächen ersetzt sind, so enthalten die Krystalle, welche vorn oben rechts neben diesen kleinen Flächen eine Abstumpfungsfläche der Combinationskante zwischen einer Prisma- und der horizontalen Endfläche zeigen, rechtsdrehende Traubensäure, diejenigen hingegen, welche eine solche Abstumpfungsfläche vorn oben links zeigen, linksdrehende

Traubensäure. Das specifische Gewicht der beiden Arten von Krystallen ist gleich (auch gleich dem des weins. Natron-Ammoniaks), = 1,576; die chemische Zusammensetzung ist gleich, ebenso die Löslichkeit (100 Grm. Lösung enthalten bei 0° 21,2 Grm. krystallisirtes Doppelsalz); gleich starke Lösungen von ihnen drehen die Polarisationsebene um gleich viel, nur die eine nach rechts, die andere nach links. — Die beiden Arten von Krystallen verhalten sich von der Traubensäure verschieden: eine etwas verdünnte Auflösung der Krystalle, welche linksdrehende Traubensäure enthalten, bildet auf Zusatz eines Kalksalzes kleine glänzende deutliche Krystalle von linksdrehend-traubens. Kalk; eine Lösung solcher Krystalle, welche rechtsdrehende Traubensäure (Weinsäure) enthalten, verhält sich ähnlich; eine Lösung beider Arten von Krystallen bildet aber mit Kalksalz einen wesentlich verschieden aussehenden Niederschlag von traubens. Kalk. — Trennt man beide Arten von Krystallen durch Aussuchen, und krystallisirt eine jede für sich um, so bildet jede nur Krystalle mit Einer Art jener hemiëdrischen Flächen. Indem man die Auflösung einer solchen Art von Krystallen mittelst eines Bleioxyd- oder Barytsalzes zersetzt und den entstehenden Niederschlag mittelst Schwefelsäure zerlegt, erhält man, je nach der Art der angewandten Krystalle, rechtsdrehende Traubensäure (Weinsäure) oder linksdrehende Traubensäure. Jede dieser Säuren kann in Krystallen erhalten werden; diese haben gleiche Zusammensetzung ($C_4H_2O_5$, HO), gleiches specifisches Gewicht (1,75), gleiche Löslichkeit. Die Krystallform und Spaltbarkeit ist bei beiden Säuren dieselbe, mit dem Unterschied, dafs an dem schiefen rhombischen Prisma der rechtsdrehenden Traubensäure (Weinsäure) hemiëdrische Flächen an der Einen Seite auftreten, welche an der linksdrehenden Traubensäure an der andern Seite sich zeigen. Beide Säuren zeigen Pyroelectricität, und zwar tritt bei dem Erkalten die positive Electricität immer an der Seite des Krystalls auf, an welcher die hemiëdrischen Flächen vorhanden

Traubensäure.

Traubensäure. sind. Beide Säuren drehen die Polarisationsebene um gleichviel, nur in entgegengesetzter Richtung. Die Identität der rechtsdrehenden Traubensäure mit der Weinsäure wurde von Pasteur durch genaue Vergleichung aller Eigenschaften aufser Zweifel gesetzt. Die rechtsdrehende und die linksdrehende Traubensäure, welche beide von der eigentlichen Traubensäure verschieden sind, bilden diese letztere wieder, wenn man concentrirte Lösungen jener beiden Säuren mischt; es tritt sogleich merkliche Wärmeentwickelung ein, und eine reichliche Ausscheidung von Krystallen der Traubensäure. — Pasteur hat noch verschiedene Salze der rechtsdrehenden Traubensäure sowohl als der linksdrehenden untersucht : das neutrale Ammoniaksalz, das neutrale Kalksalz, das Antimonoxyd-Kalisalz, das Antimonoxyd-Ammoniaksalz und das Kali-Natronsalz. Bei allen zeigt sich das in dem Vorhergehenden Hervorgehobene : Verschiedenheit von den eigentlichen traubens. Salzen, Uebereinstimmung der entsprechenden rechtsdrehend-traubens. und linksdrehend-traubens. Salze in Beziehung auf äufsere Form mit dem einzigen Unterschied der entgegengesetzten Lage der hemiëdrisch auftretenden Flächen, gleich starke aber entgegengesetzte Drehung der Polarisationsebene. Der linksdrehend-traubens. Kalk zeigt nur holoëdrische Krystallflächen, und ist deshalb nach der Form nicht von dem rechtsdrehend-traubensauren (weinsauren) zu unterscheiden; doch ist er von diesem verschieden, insofern er mit ihm gemischt eigentlich-traubens. Kalk, der ein anderes Verhalten zeigt, giebt.

Milchsäure. Die Destillationsproducte der Milchsäure und des milchs. Kupferoxyds hat Engelhardt (1) untersucht. Wird höchst concentrirte Milchsäure in einer Retorte bei 130 bis 140° erhalten, so destillirt langsam eine saure, wässrige, etwas brenzlich riechende Flüssigkeit über, welche verdünnte Milchsäure ist; geht nichts mehr über und man läfst dann er-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 241; Pharm. Centr. 1849, 561.

Milchsäure.

kalten, so bleibt in der Retorte die von Pelouze (1) beschriebene wasserfreie Milchsäure, $C_{12}H_{10}O_{10}$, zurück. Rascher findet die Entwässerung bei 180 bis 200° statt, aber bei dieser höheren Temperatur destillirt mehr Milchsäure unverändert über; wie denn überhaupt die Milchsäure bei Gegenwart eines festen eckigen Körpers, z. B. eines Platindrahtes, bei 200° ohne Zersetzung destillirt werden kann. Die wasserfreie Milchsäure verändert sich bei 240° nicht; die Zersetzung beginnt bei 250° und ist bei 260° in vollem Gange; es entwickelt sich Kohlenoxydgas, welchem, wenn die Temperatur stets bei 260° erhalten wird, nur 3 bis 4 Volumprocente Kohlensäure, aber kein Kohlenwasserstoff, beigemengt sind; in der Retorte bleibt 1 bis 2 pC. einer leicht verbrennlichen, stark glänzenden Kohle zurück; in den stark abgekühlten Vorlagen verdichtet sich eine gelbliche, nach einiger Zeit Krystalle absetzende Flüssigkeit, welche Aldehyd, Lactid, Citraconsäure und gewöhnliche wasserhaltige Milchsäure enthält (Lacton und Aceton, welche Pelouze unter den Destillationsproducten nannte, konnten nicht aufgefunden werden). Wird die überdestillirte Flüssigkeit mit Wasser geschüttelt, so lösen sich Aldehyd und wasserhaltige Milchsäure, und ein schweres Oel (Lactid, Citraconsäure und etwas wasserhaltige Milchsäure) scheidet sich ab, welches in Berührung mit Wasser allmälig verschwindet. Der aus der überdestillirten Flüssigkeit sich abscheidende Krystallbrei wird mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen und ausgeprefst, das so erhaltene reine Lactid in möglichst wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt; die Krystalle desselben scheinen denen des Eisenvitriols ähnlich zu sein, sie zerfallen bei dem Trocknen. Das Lactid kann bei 120° langsam sublimirt werden, bei höherer Temperatur schmilzt es, und bei 250° giebt es dieselben Zersetzungsproducte wie die wasserfreie Milchsäure. Für das Lactid bestätigte Engelhardt die Formel $C_6H_4O_4$; die Citra-

(1) J. pharm. [3] VII, 1; Berzelius' Jahresber. XXV, 787.

Milchsäure. consäure wies er nach durch Analyse ihres Barytsalzes. Er erhielt, indem er 19,5 Grm. wasserfreie Milchsäure durch achtstündige Erhitzung auf 260° zersetzte, 12,2 pC. Aldehyd, 14,9 pC. Lactid und 1 pC. Kohle; bei höherer Temperatur wird mehr Aldehyd und weniger Lactid und Milchsäure unter den Zersetzungsproducten erhalten. Das Wesentliche der Zersetzung besteht nach ihm darin, dafs 1 At. Lactid ($C_6H_4O_4$) in 1 At. Aldehyd und 2 At. Kohlenoxyd ($C_4H_4O_2 + C_2O_2$) zerfällt. — Das entwässerte milchs. Kupferoxyd giebt bei dem Erhitzen zuerst (zwischen 200 und 210°) Kohlensäure, Aldehyd und wenig wasserhaltige Milchsäure (wohl durch etwas zurückgebliebenes Krystallwasser), und metallisches Kupfer und wasserfreie Milchsäure bleiben zurück, welche letztere bei 250 bis 260° weiter zersetzt wird. E. empfiehlt die Darstellung des Aldehyds aus Milchsäure oder einem milchs. Salz mit schwacher Basis. Die Salze mit starker Basis, wie das Kalksalz, liefern andre Producte.

Nach Städeler (1) geht bei der Destillation von 1 Th. milchs. Eisenoxydul mit 4 Th. Braunstein und Kochsalz und 4 Th. mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser verdünnter Schwefelsäure hauptsächlich Aldehyd über; bei 1 Th. milchs. Eisenoxydul auf 10 Th. Braunstein und Kochsalz, 10 Th. Schwefelsäure und 12 bis 14 Th. Wasser zuerst Aldehyd, später Chloral, welchem ein durch heifse Schwefelsäure zerstörbarer Körper beigemischt ist (2).

Camphersäure. Gerhardt und Lies-Bodart (3) haben die Zersetzung des camphers. Kalks bei trockner Destillation untersucht. Es ist vortheilhaft, das Salz nur in kleinen Mengen der Destillation zu unterwerfen; es geht ein braunes Oel über, welches durch Rectification gereinigt wird, immer etwas gelblich bleibt und an der Luft sich wieder dunkler färbt,

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 333; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 805; Arch. Pharm. [2] LVIII, 194; Instit. 1849, 150; J. pharm. [3] XVI, 38. — (2) Die milchs. Salze geben bei Destillation mit Braunstein u. Schwefelsäure (auch ohne Kochsalz) reichlich Aldehyd. — (3) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 385; im Ausz. Compt. rend. XXIX, 506; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 293.

leichter als Wasser ist, nach Pfeffermünze riecht, und den constanten Siedepunkt 208° hat; es wurde als *Phoron* bezeichnet. Aufser ihm geht bei der trocknen Destillation nur noch ein theerartiger Körper über, und dieser scheint sich secundär, durch Zersetzung des Phorons in der Hitze, zu bilden. Die Zusammensetzung das Phorons ist C_9H_7O oder $C_{18}H_{14}O_2$; seine Dampfdichte wurde = 4,98 gefunden, sie berechnet sich für $C_{18}H_{14}O_2$ unter Voraussetzung einer Condensation auf 4 Volume zu 4,8; seine Bildung ist somit der der Acetone der Säuren $C_nH_nO_4$ analog. In Schwefelsäure ist das Phoron mit blutrother Farbe löslich, und wird durch Wasser aus dieser Lösung gröfstentheils ausgeschieden; Salpetersäure wirkt heftig darauf ein, unter Bildung einer harzartigen Substanz. Ein Gemisch von Kali und Kalk erwärmt sich bei dem Mischen mit Phoron, und das Gemisch kann 20 bis 30° über den Siedepunkt des Phorons erhitzt werden, ohne dafs dieses überdestillirt; bei 240° geht aus dem Gemisch ein farbloses und dem Anscheine nach von Phoron verschiedenes Oel über, während mit dem Kali-Kalk nur eine harzartige Substanz verbunden bleibt. — Wasserfreie Phosphorsäure wirkt heftig auf das Phoron ein, und es bildet sich Cumol ($C_{18}H_{12}$).

Camphersäure.

Mekonsäure.

Nach Einbrodt (1) entspricht es den Resultaten der von ihm neu berechneten Analysen Liebig's besser, das gelbe mekons. Silberoxyd als 3 AgO, 2 C_7HO_6 zu betrachten; die Formel des weifsen Silbersalzes schreibt er mit Löwig AgO, C_7HO_6, die freie Säure C_7 HO_6 + HO.

Chinasäure.

Kremers (2) untersuchte das basisch-chinas. Kupferoxyd, dargestellt durch Zersetzung von schwefels. Kupferoxyd mit überschüssigem chinas. Baryt, Versetzen der Flüssigkeit mit Barytwasser solange sich der entstehende Niederschlag noch löste, und Krystallisirenlassen in mäfsiger Wärme.

(1) Aus Bull. der naturforsch. Gesellsch. in Moskau XXI, 1848, in J. pr. Chem. XLVI, 284; Pharm. Centr. 1849, 387. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXII, 92; Pharm. Centr. 1850, 187.

Er fand die Zusammensetzung der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle 2 CuO, $C_{14}H_{10}O_{10}$ + 4 HO, und dafs 4 HO bei 120° entweichen.

Chinon.

Im vorigen Jahresberichte, S. 522, wurde angeführt, dafs für das Chinon die von **Woskresensky** zuerst bestimmte Zusammensetzung C_3HO als die richtige erkannt wurde. Neuere Untersuchungen, über welche hier zu berichten ist, haben dargethan, dafs das Aequivalentgewicht des Chinons am richtigsten durch $C_{12}H_4O_4$ auszudrücken ist.

Wöhler (1) hat die Untersuchung der Schwefelverbindungen des Chinons wieder aufgenommen, welche er schon früher (2) beschrieben hatte. — Das *braune Sulfohydrochinon*, welches durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Chinon (so dafs von letzterem noch etwas unverändert bleibt) entsteht, hat die Zusammensetzung $C_{12}H_5O_4S_2$; es zeigte sich, dafs seine Bildung von der gleichzeitigen von grünem Hydrochinon begleitet und bedingt ist, welche Beimengung die Verbindung nicht vollkommen rein erhalten liefs. 2 Aeq. Chinon und 2 Aeq. Schwefelwasserstoff geben 1 Aeq. braunes Sulfohydrochinon und 1 Aeq. grünes Hydrochinon ($C_{12}H_5O_4$). — *Gelbes Sulfohydrochinon*, $C_{12}H_6O_4S$, entsteht, wenn man das vorhergehende in Wasser suspendirt der weiteren Einwirkung von Schwefelwasserstoff aussetzt. Am besten erhält

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 294; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 289; Arch. Pharm. [2] LVIII, 186; Instit. 1849, 148; J. pharm. [3] XVI, 35. Noch nach dem Erscheinen dieser Abhandlung hat **Laurent** (Laur. und Gerh. C. R. 1849, 190; J. pr. Chem. XLVII, 153) aus den früheren Angaben **Wöhler**'s und aus denen **Woskresensky**'s für die Verbindungen des Chinons (für dessen Zusammensetzung er $C_{12}H_4O_4$ bestätigte) Formeln abzuleiten gesucht, welche seinen und **Gerhardt**'s Ansichten über die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen entsprechen. Die neuern Untersuchungen **Wöhler**'s lassen es als unnöthig erscheinen, einen Auszug aus **Laurent**'s Betrachtungen zu geben. Für das braune Sulfohydrochinon schlägt dieser z. B. die Formel $C_{12}H_4S_2O_2$ vor, für das gelbe $C_{12}H_6S_2O_2$. — (2) Ann. Ch. Pharm. LI, 145; Berzelius' Jahresber. XXV, 827.

Chinon.

man es, wenn man eine alkoholische Lösung von Chinon in Alkohol mit Schwefelwasserstoff sättigt, wobei sie zuerst dunkelbraun, zuletzt hellgelb und durch abgeschiednen Schwefel getrübt wird; es entsteht auch, gleichfalls unter Abscheidung von Schwefel, wenn die alkoholische Lösung des braunen Sulfohydrochinons mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird. Dem früher untersuchten Präparat war Schwefel beigemengt gewesen; die reine Verbindung erhält man als eine gelbliche krystallinische Masse, wenn man die vom Schwefel abfiltrirte alkoholische Lösung im leeren Raum verdunsten läfst. Sie schmilzt schon unter 100° unter theilweiser Zersetzung. Ihre alkoholische Lösung giebt mit essigs. Bleioxyd einen weifsen Niederschlag, mit Chinonlösung braunes Sulfohydrochinon unter gleichzeitiger Bildung von grünem und farblosem Hydrochinon. Bei der Bildung des gelben Sulfohydrochinons verbinden sich 1 Aeq. des braunen mit 1 Aeq. Schwefelwasserstoff, unter Abscheidung von 2 Aeq. Schwefel; 2 Aeq. gelbes Sulfohydrochinon und 1 Aeq. Chinon geben 1 Aeq. braunes Sulfohydrochinon, 1 Aeq. farbloses und 1 Aeq. grünes Hydrochinon. — Die früher als *Chlorsulfochinone* beschriebenen, durch Einwirkung von Chlor auf die vorhergehenden entstehenden Körper sind sehr wahrscheinlich nur Gemenge. — Das farblose Hydrochinon, $C_{12}H_6O_4$, verbindet sich mit Schwefelwasserstoff in zwei Proportionen. *Rhomboëdrisches Hydrochinon-Sulfhydrat*, $3\ C_{12}H_6O_4 + 2\ HS$, scheidet sich in kleinen glänzenden Krystallen aus, wenn Schwefelwasserstoff in eine kalte gesättigte Lösung von farblosem Hydrochinon geleitet wird; wird die Flüssigkeit unter fortwährendem Einleiten von Gas erwärmt, so lösen sich die Krystalle wieder auf, und bei langsamem Erkalten scheidet sich die Verbindung in gröfseren Krystallen, farblosen Rhomboëdern, ab, welche rasch zwischen Papier geprefst und im luftleeren Raum getrocknet werden müssen, dann geruchlos und trocken unveränderlich sind, mit Wasser benetzt aber, namentlich rasch bei dem Sieden der Auflösung, in Schwefelwasser-

Chinon. stoffgas und farbloses Hydrochinon sich zerlegen (ebenso verhalten sie sich mit Alkohol und bei dem Schmelzen für sich). *Prismatisches Hydrochinon-Sulfhydrat*, 2 $C_{12}H_6O_4$ + HS, entsteht, wenn in eine gesättigte, ungefähr 40° warme Lösung von farblosem Hydrochinon Schwefelwasserstoff geleitet wird; es bildet sehr lange, farblose Prismen. Wahrscheinlich existirt auch die Verbindung $C_{12}H_6O_4$ + HS. — Eine *Verbindung von Hydrochinon mit essigs. Bleioxyd*, 2 (PbO, $C_4H_3O_3$) + $C_{12}H_6O_4$ + 3 HO oder vielleicht richtiger zu betrachten als (PbO,$C_4H_3O_3$ + $C_{12}H_6O_4$) + (PbO,$C_4H_3O_3$ + 3 HO), wurde zufällig beobachtet bei der Analyse des Hydrochinon-Sulfhydrats mit einer Lösung von essigs. Bleioxyd, wobei sie sogleich auszukrystallisiren anfing. Man erhält sie unmittelbar, wenn man farbloses Hydrochinon in einer mäfsig concentrirten und erwärmten Lösung von essigs. Bleioxyd löst, bei deren Erkalten sie auskrystallisirt. Sie bildet schiefe rhombische Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich, in heifsem Wasser ohne Zersetzung leicht löslich sind, durch kalten Alkohol fast gar nicht gelöst, von heifsem aber (wie auch von Aether) zersetzt zu werden scheinen; bei 100° werden die Krystalle unter Wasserverlust milchweifs, über 180° erhitzt schmelzen sie und werden sie zersetzt. Bei dem Mischen einer concentrirten Lösung dieser Verbindung mit einer Lösung von Chinon scheidet sich reines grünes Hydrochinon aus.

Städeler (1) hat Untersuchungen über die chlorhaltigen Zersetzungsproducte der Chinasäure mitgetheilt. Wird diese Säure mit einem Chlorentwicklungsgemisch der Destillation unterworfen, so erhält man eine saure Flüssigkeit und ein gelbes krystallinisches Sublimat. Die Flüssigkeit enthält Ameisensäure und einen öligen Körper, der ein allgemeines Zersetzungsproduct organischer Körper durch

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 300; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 291; Arch. Pharm. [2] LVIII, 188; Instit. 1849, 149; J. pharm. [3] XVI, 389.

Chinon.

Chlor ist und von Städeler später ausführlicher beschrieben werden wird. Das krystallinische Sublimat ist ein Gemenge von vier Körpern, die sich als Chinon betrachten lassen, in welchem 1, 2, 3 oder 4 At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt sind; Städeler bezeichnet die drei ersten als Chlorchinon, Bichlorchinon (Dichlorchinon) und Trichlorchinon, der letzte ist das von Erdmann entdeckte Chloranil. Alle diese Verbindungen können, wie das Chinon, Wasserstoff aufnehmen, und damit den Hydrochinonen analoge Verbindungen bilden. — Die gröſste Ausbeute an festen Producten scheint bei Anwendung von 1 Thl. chinas. Salz (Kupferoxyd) mit 4 Thln. eines Gemenges von 2 Braunstein auf 3 Kochsalz und mit 4 Thln. Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt ist, erhalten zu werden; es ist nicht gut, mehr als 20 bis 25 Grm. chinas. Salz auf einmal anzuwenden. Unter Aufblähen des Gemisches entweicht Kohlensäure und anfangs auch etwas Chlor; man läſst rasch fortsieden, und leitet die Dämpfe durch ein langes soweit abgekühltes Glasrohr, daſs die in der Vorlage sich sammelnden Producte nicht heiſs werden, Das schwerer flüchtige Chloranil kann bei mäſsiger Abkühlung des oberen Endes des Leitungsrohrs leicht hier fast vollständig condensirt und von den übrigen festen Producten getrennt werden; diese werden auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet, die getrocknete und zerriebene Masse wiederholt mit kleinen Quantitäten kalten Alkohols digerirt, so lange dieser noch intensiv gefärbt wird; der Alkohol läſst Dichlorchinon mit kleinen Quantitäten von Trichlorchinon und Chloranil zurück, er löst Chlorchinon und Trichlorchinon, die mittelst Wasser aus dieser Lösung ausgefällt werden können.

Chlorchinon, $C_{12}H_3ClO_4$, konnte nicht frei von beigemengtem Trichlorchinon erhalten werden. Der durch Wasser in der eben erwähnten alkoholischen Lösung hervorgebrachte gelbe Niederschlag ist ein Gemenge von zarten Nadeln (Chlorchinon) und Blättchen (Trichlorchinon).

Chinon. Aus einer Lösung des Gemenges in wenig siedendem Alkohol krystallisirt zuerst ein Theil des Trichlorchinons in gelben Blättern und erst später entstehen feine Nadeln, aber wenn man die Flüssigkeit in diesem letztern Zeitpunkt mit Wasser fällt, und den Niederschlag öfters eben so behandelt, so scheiden sich doch immer wieder auch Trichlorchinonkrystalle mit ab. Als genau ermittelte Eigenschaften des Chlorchinons betrachtet Städeler folgende: es krystallisirt in zarten gelben Nadeln, welche bei der Siedehitze des Wassers schmelzen; es färbt organische Substanzen purpurfarbig, riecht eigenthümlich aromatisch und schmeckt scharf und brennend; es ist leicht löslich in Aether und kaltem starkem Weingeist; in Alkohol, der mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, löst es sich in der Wärme reichlich und scheidet sich bei dem Erkalten theilweise wieder ab; die Lösung in verdünntem Alkohol wird leicht zersetzt, wobei die gelbe Farbe in tief weinroth übergeht; ebenso verhält sich das Chlorchinon zu Essigsäure; in siedendem Wasser löst es sich, während des Siedens wird, unter rother Färbung der Lösung, viel davon zersetzt; die Lösung in salzsäurehaltigem Wasser kann einige Zeit gekocht werden, ehe die rothe Färbung eintritt; es löst sich leicht in kalter wässriger schwefliger Säure; es bildet mit kalter concentrirter Schwefelsäure eine Lösung, die alsbald zu einem Brei von weifsen Prismen erstarrt. — Das Chlorchinon kann 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff aufnehmen, und Verbindungen bilden, die schon von Wöhler beschrieben wurden (*weifses Chlorhydrochinon*, $C_{12}H_5ClO_4$, erhielt dieser durch Auflösen von Chinon in Salzsäure, *braunes Chlorhydrochinon*, $C_{12}H_4ClO_4$, durch Vermischen des ersteren mit Eisenchlorid). Bei der Destillation eines Gemenges von Chlorchinon, Dichlorchinon und Trichlorchinon mit wenig Wasser ging ein Gemenge dieser drei Verbindungen über, während der Inhalt des Kolbens tief bräunlichroth gefärbt wurde und die Chinonverbindungen zu einer fast schwarzen Masse schmolzen; die wässrige dun-

kelrothe Lösung des Rückstands gab mit schwefliger Säure vermischt nach dem Eindampfen der nun farblosen Lösung eine schwach bräunliche Krystallmasse, aus welcher durch Sublimation farbloses Chlorhydrochinon in zarten Blättchen erhalten werden konnte; ein anderer Theil der rothen Lösung gab mit Aether geschüttelt einen Auszug, aus welchem nach dem Verdampfen des Aethers braune Oeltropfen zurückblieben, die sich bald in feine Krystalle von braunem Chlorhydrochinon verwandelten. Farbloses Chlorhydrochinon bildet sich bei Auflösen des Chlorchinons in schwefliger Säure. Braunes Chlorhydrochinon bildet sich bei warmer Digestion einer Lösung von farblosem Chlorhydrochinon mit Chlorchinon, oder durch längeres Kochen von Chlorchinon mit wenig Wasser, oder im ersten Moment der Einwirkung von Salzsäure auf Chinon; im letztern Falle wird gleichzeitig grünes Hydrochinon gebildet. (Wird der bei Uebergiefsen des Chinons mit Salzsäure entstehende dunkle Brei mit wenig Wasser und dann mit schwachem Weingeist gewaschen, und der getrocknete Rückstand in heifser concentrirter Essigsäure gelöst, so scheidet bei dem Erkalten sich grünes Hydrochinon ab.)

Dichlorchinon, $C_{12}H_2Cl_2O_4$, kann durch Maceriren mit kaltem Alkohol von Chlorchinon und gröfstentheils auch von Trichlorchinon befreit werden; den Rest des letztern entfernt man durch Waschen mit heifsem, wenigstens mit einem gleichen Volum Wasser verdünntem Weingeist; einen Gehalt an Chloranil entfernt man durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol und Abgiefsen der zarten gelben Blättchen des Chloranils von den schwereren Krystallen des Dichlorchinons. Aus Alkohol krystallisirt das Dichlorchinon in rein citrongelben, aus einer Mischung von Alkohol und Aether in gröfseren und dunkleren glasglänzenden Krystallen, stark geschobenen Prismen mit schiefen Endflächen; bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich langsam, bei etwa 150° schmilzt es; es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich

Chinon. in siedendem verdünntem Weingeist, reichlich in siedendem starkem Weingeist, in kaltem Aether, in siedender concentrirter Essigsäure (was in dieser nach dem Erkalten gelöst bleibt, wird bald unter bräunlichrother Färbung zerlegt), ohne Zersetzung auch in concentrirter Schwefelsäure und in heifser concentrirter Salpetersäure. In schwacher Kalilauge löst es sich mit tief rothbrauner Farbe, und nach einigen Stunden setzt sich in feinen Prismen ein rothes Kalisalz ab, aus dessen Lösung auf Zusatz von Salzsäure die Säure in rothen prismatischen Krystallen sich abscheidet; diese Säure scheint der Chloranilsäure ähnlich zu sein. Verdünntes Ammoniak löst das Dichlorchinon nur schwierig, die anfangs gelbe Lösung wird bald roth und dann schwarzbraun, und Salmiakkrystalle und eine huminähnliche Substanz scheiden sich bei dem Verdunsten ab. — Wird Dichlorchinon mit concentrirter wässriger schwefliger Säure erhitzt, so entsteht eine farblose Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten sternförmig gruppirte Nadeln von *farblosem Dichlorhydrochinon* $C_{12}H_4Cl_2O_4$ giebt; in Krystallen, die denen der Oxalsäure gleichen, wurde dieses aus einer nicht zu concentrirten Lösung in Essigsäure erhalten; es sublimirt langsam schon bei 120°, rasch zwischen 150 und 160°, bei etwa 164° schmilzt es zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit, die bei dem Erkalten wieder farblos wird; es löst sich leicht in Aether, Alkohol, warmer Essigsäure und siedendem Wasser, wenig in kaltem Wasser; es wird nicht zersetzt durch Schwefelsäure und durch kochende starke Salzsäure; mit Kalilauge giebt es eine farblose Lösung, die an der Luft grün, dann roth wird, und ein violettes Pulver abscheidet; mit Ammoniak giebt es eine gelbe Lösung, die bald roth wird und mit Salzsäure einen bräunlichen Niederschlag von einer amorphen und einer krystallinischen Substanz giebt. Bei dem Uebergiefsen mit Salpetersäure oder durch Zusatz von Eisenchlorid zu der heifsen wässerigen Lösung wird es zu Dichlorchinon. Wird nur so lange Eisenchlorid zugetropft, als sich die Farbe der Lösung

Chinon.

noch verdunkelt, so scheidet sich eine dem grünen Hydrochinon analoge Verbindung in kleinen violetten Prismen oder gröfseren schwarzgrünen Nadeln ab, die auch durch Vermischen einer Lösung von farblosem Dichlorhydrochinon in schwachem Weingeist mit salpeters. Silberoxyd (unter Reduction von Silber) entsteht. Diese Verbindung, *violettes Dichlorhydrochinon*, ist $C_{12}H_8Cl_2O_4 + 2\,HO$; bei 70° oder über Schwefelsäure verliert sie das Wasser und wird gelb (bei der Bildung der Verbindung durch salpeters. Silberoxyd kann sie je nach der Concentration der Flüssigkeiten auch in dieser wasserfreien Form entstehen). Das violette Dichlorhydrochinon ist fast unlöslich in kaltem Wasser; von siedendem Wasser oder Essigsäure wird es gelöst und bei dem Erkalten wieder abgeschieden, zum Theil aber dabei in die gelbe (wasserfreie) Verbindung verwandelt; Alkohol, Aether und Schwefelsäure verwandeln es in die gelbe Verbindung; kalte verdünnte Salpetersäure zersetzt es nicht, mäfsig concentrirte Säure verwandelt es in Dichlorchinon; wässriges Ammoniak und Kali lösen es mit grüner Farbe, die alsbald rubinroth wird; in der ammoniakalischen Lösung bringt Salzsäure einen cochenillerothen Niederschlag hervor, in der mit Kali bereiteten keinen. Das *gelbe Dichlorhydrochinon*, $C_{12}H_8Cl_2O_4$ wird auf 110° erhitzt roth, beim Abkühlen wieder gelb, schmilzt bei 120° zu einer rothen Flüssigkeit und zerfällt dabei in Dichlorchinon und weifses Dichlorhydrochinon; es löst sich leicht in siedendem Wasser, und scheidet sich bei dem Erkalten, theilweise in die violette Verbindung umgewandelt, wieder aus.

Trichlorchinon, $C_{12}HCl_3O_4$, wird erhalten durch Fällung der weingeistigen Lösung, in welcher Chlorchinon und Trichlorchinon enthalten sind (S. 317), mittelst Wasser, Auflösen des Niederschlags in mäfsig starkem, etwa 60° warmem Weingeist, und langsames Erkaltenlassen der Lösung, wo zuerst das Trichlorchinon in grofsen gelben Blättern anschiefst; sobald sich gelbe Prismen von Chlorchinon ausscheiden, mufs die Flüssigkeit von den gelben Blättern getrennt werden, die

Chinon. mit etwas Weingeist abgewaschen und aus heifsem Weingeist umkrystallisirt werden. Das Trichlorchinon sublimirt über 130° ziemlich rasch; bei 160° schmilzt es. Es löst sich nicht in kaltem Wasser, etwas in siedendem, wenig in kaltem Alkohol oder Essigsäure, reichlich in siedendem Alkohol oder Essigsäure, reichlich in Aether, ohne Zersetzung in kalter concentrirter Schwefelsäure und in heifser concentrirter Salpetersäure. Mit verdünnter Kalilauge werden die Krystalle zuerst grün und lösen sich dann mit rothbrauner Farbe; nach einiger Zeit setzt sich ein Kalisalz in rothen Nadeln ab, deren Säure durch Salzsäure in rothen Krystallen abgeschieden werden kann. Mit concentrirtem Ammoniak werden die Krystalle grün und geben dann eine rothe Lösung, aus welcher sich kleine, dunkelbraune Krystalle absetzen, die eine dem Chloranilammon analoge Verbindung zu sein scheinen. — Das Trichlorchinon löst sich bei dem Erhitzen mit wässriger schwefliger Säure zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher sich bei dem Concentriren im Wasserbad *farbloses Trichlorhydrochinon* in farblosen Blättern oder in schweren ölartigen Tropfen abscheidet, die bei dem Erkalten krystallinisch werden. Städeler nimmt für das Trichlorhydrochinon, welches er aus Mangel an reiner Substanz nicht analysirte, die Formel $C_{12}H_3Cl_3O_4$ an. Es schmilzt etwas über 130° und sublimirt in zarten Blättchen. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in siedendem schmilzt es und löst es sich allmälig; es löst sich leicht in Alkohol und in Aether zu sauren Lösungen, die mit einfach-essigs. Bleioxyd einen weifsen Niederschlag geben. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme, concentrirte Salpetersäure verwandelt es in gelbes Trichlorchinon. Die zuerst farblose Lösung in Kali wird an der Luft grün, dann roth, dann braun und giebt nun mit Salzsäure einen braunen Niederschlag, der ein Gemenge zu sein scheint; in Ammoniak löst es sich mit ähnlicher Farbenveränderung, und Salzsäure giebt mit der Lösung einen fleischrothen Niederschlag. Eine Lösung des

Chinon.

farblosen Trichlorhydrochinons in schwachem Weingeist giebt mit salpeters. Silberoxyd bei Erwärmen einen Silberspiegel, und bei dem Erkalten setzen sich kleine gelbe Blättchen ab; dieselben entstehen aus wässeriger Lösung von Trichlorhydrochinon mit Eisenchlorid. Nach Städeler ist diese Verbindung identisch mit der, die Woskresensky (1) durch Einwirkung von Chlor auf Chinon und Sublimation des Products in Chlorgas erhielt und Chlorchinoyl nannte, und als ihre Zusammensetzung ist $C_{12}H_2Cl_3O_4$ anzusehen, welcher auch Woskresensky's Analysen sehr nahe kommen.

Wird *Chloranil*, $C_{12}Cl_4O_4$, mit wässriger schwefliger Säure gekocht, so werden die Krystalle bräunlichweiſs; das Product wird durch Waschen mit kaltem Wasser, Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aether und schwachem Weingeist und dann aus siedender concentrirter Essigsäure rein in weiſsen Blättchen erhalten. Es ist *Chlorhydroanil*, $C_{12}H_2Cl_4O_4$; es wird bei 160° schwach gebräunt, zwischen 215 bis 220° dunkelbraun und beginnt hier rasch zu sublimiren; stärker erhitzt schmilzt es. In verdünnter Kalilauge löst es sich leicht, und giebt damit ein Kalisalz in wenig gefärbten Krystallen; an der Luft wird die Lösung, wie auch die Krystalle, schnell roth gefärbt. Ammoniak löst es mit gelber Farbe, und durch überschüssige Salzsäure wird die Lösung violett ohne Abscheidung eines Niederschlags. Mit Wasser, welches etwas Eisenchlorid oder Salpetersäure enthält, wird es bei dem Erwärmen sogleich gelb; die gelbe Verbindung bildet sich auch aus der Lösung des Chlorhydroanils in schwachem Weingeist auf Zusatz von salpeters. Silberoxyd. Mit unterchlorigs. Natron färbt sich das Chlorhydroanil, wie auch die Lösung des farblosen Di- und Trichlorhydrochinons, grün.

Gallussäure.

Wittstein (2) ist durch seine Untersuchungen der Verbindungen des Eisens mit Gallussäure zu den Folge-

(1) J. pr. Chem. XVIII, 419; Berzelius' Jahresber. XX, 448. — (2) Repert. Pharm. [3] II, 200.

Gallussäure. rungen gekommen, daſs eine constante Verbindung nicht zu erhalten ist, sondern daſs der, mit reinem Oxydulsalz oder Oxydsalz bereitete, Niederschlag Oxydul und Oxyd enthält, und zwar wenigstens ebensoviele Atome Oxydul als Oxyd; die Menge des Oxyduls vermehre sich bei längerem Verweilen des Niederschlags in der Flüssigkeit, in der er sich gebildet, die Menge des Oxyds bei dem Trocknen des Niederschlags bei 100°.

Kaffeegerbsäure. Liebich (1) hat die Einwirkung von Kali auf Kaffeegerbsäure untersucht. Durch rasches Eindampfen ziemlich concentrirte Säure wurde mit reinem Kali bis zu deutlich alkalischer Reaction versetzt; sie färbte sich sogleich braun und wurde an der Luft allmälig dunkler. Nach 8 Tagen wurde ein Theil der Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt und mit einfach-essigs. Bleioxyd gefällt; der lichtbraune Niederschlag ergab 28,4 bis 28,7 pC. Kohlenstoff, 1,9 bis 2,2 Wasserstoff, 51,0 bis 51,3 Bleioxyd, wofür Liebich die Formel $4 (C_{12}H_5O_6, PbO) + 2 C_{12}H_6O_5, 3 PbO$ berechnet. Der Rest der Flüssigkeit wurde weitere 8 Tage der Luft ausgesetzt, und aus ihm ein schwarzbraunes Bleisalz bereitet, welches 21,2 bis 21,5 pC. Kohlenstoff, 1,5 bis 1,6 Wasserstoff, 60,2 bis 60,5 Bleioxyd ergab, wofür, als für ein Gemenge eines basischen mit einem neutralen Salze, Liebich die Formel $5 (C_{12}H_4O_7, 2 PbO) + C_{12}H_4O_7, PbO$ berechnet. Nach ihm spaltet sich bei der angegebnen Behandlung das Atom der Kaffeegerbsäure, so daſs eine Gruppe von Atomen $C_{12}H_6O_5$ frei wird, die in $C_{12}H_5O_6$ und dann in $C_{12}H_4O_7$ übergeht.

Nichtflüchtige Säuren der Valerianawurzel. Runge hatte angegeben, daſs in den Wurzeln von *Valeriana officinalis* u. a. eine Säure enthalten sei, die mit Basen weiſse, an der Luft grün werdende Salze gebe; er nannte sie grünige Säure, das Oxydationsproduct Grünsäure. Czyrniansky (2) hat Folgendes gefunden. Frische Va-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 57; Pharm. Centr. 1849, 855. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 21; Pharm. Centr. 1849, 875.

Nichtflüchtige Säuren der Valerianawurzel.

lerianawurzeln wurden mit heifsem wasserfreiem Alkohol ausgezogen, und der Auszug mit alkoholischer Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd gefällt; der schmutzig-weifse, mit siedendem Alkohol gewaschene Niederschlag wurde in Wasser angerührt mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die Flüssigkeit gab mit essigs. Bleioxyd einen weifsen, in's Gelbe spielenden Niederschlag, der im Vacuum getrocknet 17,5 pC. Kohlenstoff, 1,9 Wasserstoff, 13,4 Sauerstoff und 67,2 Bleioxyd enthielt, und sich an der Luft bald grün färbte. Die Zusammensetzung der darin enthaltnen Säure betrachtet Czyrniansky als $C_{14}H_9O_8$, Kaffeegerbsäure + 1 At. Wasser. Die freie Säure zersetzt sich an der Luft, reducirt Silbersalze, giebt mit Baryt eine weifse Verbindung, und wird, zur Unterscheidung von der Kaffeegerbsäure, durch Eisenoxydsalze nicht grün und mit Ammoniak an der Luft braun. — Die von dem ersten Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit gab mit etwas Ammoniak versetzt einen reichlichen Niederschlag, der mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde; das Filtrat gab mit dreifach-basisch-essigs. Bleioxyd einen Niederschlag, worin 15,2 pC. Kohlenstoff, 1,6 Wasserstoff, 14,3 Sauerstoff und 68,9 Bleioxyd gefunden wurden, nach Czyrniansky entsprechend der Formel der Säure $C_{12}H_8O_9$; die Säure dieses Salzes reducirt auch die Silbersalze; sie giebt kein unlösliches Barytsalz.

Benzoësäure.

Chancel (1) hat die bei der trocknen Destillation des benzoës. Kalks auftretenden Zersetzungsproducte einer neuen Untersuchung unterworfen, welche bis jetzt nur auszugsweise bekannt geworden ist. Nach ihm findet keineswegs hierbei eine einfache Zersetzung des benzoës. Kalks in kohlens. Kalk und Benzon statt, sondern immer entwickeln sich zugleich brennbare Gase; die übergehende Flüssigkeit, welche man bisher als Benzon bezeichnete und als nach der Formel $C_{13}H_5O$ zusammengesetzt betrachtete, ist nach

(1) Compt. rend. XXVIII, 83; Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 87; Instit. 1849, 19; Pharm. Centr. 1849, 216; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 279.

Benzoësäure. Chancel ein Gemenge mehrerer Körper, aus welchem man eine krystallinische Substanz isoliren kann. Diese letztere hat die dem Benzon zukommende Zusammensetzung $C_{13}H_5O$, oder, wie Chancel nach seinen Ansichten über die Acetone (1) schreibt, $C_{26}H_{10}O_2$; sie ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, sehr löslich in Aether, krystallisirt in grofsen, schwach amberfarbigen Prismen, schmilzt bei 46° zu einem dicken Oel, fängt bei 315° an zu sieden und destillirt unverändert über; mit einer Mischung von Kali und Kalk bildet sie nahe bei 200° nur benzoës. Kali und Benzol (Phen), ohne eine Spur von Wasserstoff ($C_{26}H_{10}O_2 + KO, HO = KO, C_{14}H_5O_3 + C_{12}H_6$); in Beziehung auf diese letztere Zersetzung schlägt Chancel dafür die Bezeichnung *Benzophenon* vor. In der Kälte wird das Benzophenon durch Schwefelsäure oder Salpetersäure ohne Zersetzung gelöst und durch Zusatz von Wasser wieder abgeschieden; erhitzte rauchende Salpetersäure wirkt darauf ein, und verwandelt es in einen ölartigen, erkaltet lange flüssig bleibenden Körper, der sich in Aether rasch auflöst aber sich aus der Lösung fast sogleich wieder als ein krystallinisches, schwach gelbliches Pulver absetzt; es ist dies *Dinitro-Benzophenon*, $C_{26}H_8(NO_4)_2O_2$. — Aufser dem Benzophenon enthalten die Producte von der Destillation des benzoës. Kalks noch Benzol und andere Substanzen, namentlich Kohlenwasserstoffe. Naphtalin ($C_{20}H_8$) konnte Chancel darin nicht auffinden, wohl aber zwei damit isomere Kohlenwasserstoffe, deren einer gut krystallisirt und bei 92° schmilzt, während der andere weniger löslich in Aether und Alkohol ist, schlecht krystallisirt und bei 65° schmilzt; letzterer riecht nach Rosen, er ist identisch mit dem, welchen Laurent und Chancel bei der Zersetzung des benzoës. Ammoniaks durch rothglühenden Aetzbaryt erhielten (2); er bildet sich auch in erheblicher

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 544. — (2) Laurent und Chancel geben an (Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 117; J. pr. Chem. XLVI,

Menge bei der Destillation eines Gemenges von benzoës. Kali mit Kali-Kalk. Benzoësäure.

Chancel (1) hat ferner Untersuchungen über die Nitroverbindungen, die sich von der Benzoësäure ableiten, und deren Zersetzungsproducte angestellt. — *Nitrobenzoës. Aethyloxyd*, C_4H_5O, $C_{14}H_4$ (NO_4) O_3, bereitete er durch Einleiten von salzs. Gas in kochende alkoholische Lösung der Nitrobenzoësäure, wo jene Verbindung sich bald unten ausscheidet und bei dem Erkalten fest wird; sie krystallisirt in rhombischen Prismen von 122°, schmilzt bei 42° und siedet bei etwa 298°. *Nitrobenzoës. Methyloxyd*, eben so dargestellt, krystallisirt in rhombischen Prismen von 118 bis 120°, schmilzt bei 70° und siedet bei 279°. Für die Darstellung des *Nitrobenzamids*, $C_{14}H_6(NO_4)NO_2$, welches Field (2) durch Erhitzen von nitrobenzoës. Ammoniak darstellte, zieht Chancel das Verfahren vor, nitrobenzoës. Aethyloxyd in vielem Alkohol gelöst mit einer zur Ausscheidung des Aethers unzureichenden Menge von wässrigem Ammoniak zu versetzen, die Mischung in verschlossenen Gefäfsen sich selbst zu überlassen, und, wenn ein Theil davon durch Zusatz einer grofsen Menge Wasser nicht mehr getrübt wird (was bei gewöhnlicher Temperatur nach 8 bis 10 Tagen der Fall ist), abzudampfen. — Hinsichtlich der Einwirkung von Schwefelammonium auf

510), dafs bei dem Ueberleiten von benzoës. Ammoniak über erhitzten Baryt letzterer rothglühend werde, und Benzonitryl und eine kleine Menge eines krystallinischen Körpers übergehen. Letzterer, durch Destillation und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bilde farblose, unzersetzt flüchtige, schwach und etwas nach Rosen riechende Blättchen von der Zusammensetzung des Naphtalins, von welchem die neue Verbindung indefs verschieden sei; dieselbe sublimire nicht wie das Naphtalin, sie gebe mit Brom eine krystallinische Substanz. — Früher (vergl. Jahresber. für 1847 und 1848, 595) hatten Laurent und Chancel angegeben, dafs bei dem Ueberleiten von benzoës. Ammoniak über rothglühenden Baryt nur Benzol erhalten werde. — (1) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 177; J. pr. Chem. XLVII, 140; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXII, 274. — (2) Jahresber. für 1847 und 1848, 589.

Benkoësäure. das Nitrobenzamid vergleiche bei Carbanilamid und Carbanilsäure.

Nach einer kurzen Notiz (1) hat Chancel endlich noch gefunden, dafs durch die Einwirkung von Schwefelammonium auf nitrobenzoës. Aethyloxyd carbanils. Aethyloxyd $C_{18}H_{11}NO_4$ (von ihm als *Carbanilethan* bezeichnet), auf nitrobenzoës. Methyloxyd carbanils. Methyloxyd $C_{16}H_9NO_4$ (*Carbanimethylan*) entstehe. Beide Verbindungen seien flüssig, in Wasser unlöslich, nicht unzersetzt flüchtig, und werden durch andauernde Einwirkung von Ammoniak unter Bildung von Carbanilamid und Alkohol zersetzt.

Fosresinsäure. Bastick (2) hat die Einwirkung der Salpetersäure auf den fossilen harzartigen Körper untersucht, welcher sich bei Highgate bei London findet (3). Dieser ist in Wasser unlöslich, in Weingeist schwer, in Aether leicht löslich, vom spec. Gewicht 1,05 und der Härte des Colophonium; Kalilauge greift ihn nur wenig an; Schwefelsäure löst ihn unter purpurbrauner Färbung. Salpetersäure oxydirt ihn namentlich bei dem Erwärmen; es bildet sich keine Oxalsäure, sondern eine neue, als *Fosresinsäure* bezeichnete Säure. Diese wird auf Zusatz von Wasser als gelber unkrystallinischer Niederschlag gefällt, der sich etwas in kaltem, mehr in heifsem Wasser, sodann in Aether und in Weingeist löst, und stark sauer und bitter schmeckt; sie bildet mit Alkalien lösliche, rothbraune, unkrystallisirbare Salze, mit den Erden und den Oxyden schwerer Metalle unlösliche Salze.

Anilsäure. Stenhouse (4) fand, dafs Anilsäure allerdings von Chlor angegriffen wird. Bei Digeriren der Säure mit einer Mischung von chlors. Kali und Salzsäure verwandelt sie sich rasch in Chloranil, ohne dafs dabei zugleich Chlorpikrin entsteht. Dieselbe Veränderung erleidet die Anilsäure,

(1) Instit. 1849, 252. — (2) Pharm. J. Trans. VIII, 339; Pharm. Centr. 1849, 374; J. chim. méd. [3] V, 383. — (3) Frühere Untersuchungen dieses Erdharzes vergl. in Rammelsberg's Handwörterb. d. Mineral. II, 95. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXX, 258.

Anilsäure.

wenn in ihre heifs gesättigte Lösung anhaltend Chlor geleitet wird. Bei dem Kochen von Anilsäure mit überschüssigem unterchlorigs. Kalk bildet sich kein Chlorpikrin, die Lösung wird dunkelbraun, und Salzsäure scheidet aus ihr einige Flocken ab, die sich zu einem Harz vereinigen. Die Einwirkung des Chlors bietet ein einfaches Mittel, um Anilsäure von Pikrinsäure, Oxypikrinsäure (Styphninsäure) oder Chrysamminsäure zu unterscheiden.

Einwirkung von Salpetersäure auf organische Säuren.

Reinsch (1) hat einige Angaben gemacht über Säuren, welche er als neue Doppelsäuren bezeichnet, und die aus organischen Säuren durch Einwirkung rauchender Salpetersäure entstehen. Die Lösung von 1 Thl. Weinsäure in 5 Thln. rauchender Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht erstarre bald zu einer Masse feiner Krystallnadeln, die wohl eine Verbindung von wasserfreier Weinsäure mit wasserfreier Salpetersäure *(sic)* sei und mit Wasser in diese beiden Säuren zerfalle. — Aus der Lösung von verwitterter Oxalsäure in mäfsig erwärmter rauchender Salpetersäure scheiden sich nach dem Erkalten glasglänzende, leicht zersetzbare Krystalle ab, in denen wohl gleiche Aequivalentgewichte Oxalsäure und Salpetersäure enthalten seien (?). Benzoësäure bilde mit rauchender Salpetersäure gleichfalls eine neue Säure (die Existenz von Nitrobenzoësäuren scheint Reinsch nicht berücksichtigt zu haben); wahrscheinlich thue dies auch Citronen- und Bernsteinsäure, und selbst Borsäure.

Zersetzungsproducte der Aloë mit Salpetersäure.

Ueber die Zersetzungsproducte der Aloë mit Salpetersäure und die Zersetzungsproducte der Chrysamminsäure hatten Schunck und Mulder (2) Untersuchungen angestellt, deren Resultate nicht übereinstimmten. Mulder giebt nach neueren Untersuchungen Folgendes an (3).

(1) Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 189; Repert. Pharm. [3] III, 20. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 541. — (3) Scheik. Onderzoek. V, 173; Pharm. Centr. 1849, 536. 545; J. pr. Chem. XLVIII, 9; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 285; Chem. Gaz. 1849, 358. 397. Laurent's Betrachtungen über hierhergehörige Verbindungen vergl. Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 163.

Zersetzungsproducte der Aloë mit Salpetersäure.

1 Thl. Aloë wird mit 8 Salpetersäure bis zu beendigter Einwirkung erhitzt, und die Flüssigkeit bis zur Ausscheidung eines gelben Pulvers eingedampft; zu der abgekühlten Flüssigkeit wird Wasser gesetzt, und das ausgeschiedne gelbe Pulver mit Wasser gewaschen und mit siedendem Alkohol behandelt. Die in kaltem Alkohol viel weniger lösliche Chrysamminsäure bleibt nach dem Abkühlen meist ungelöst zurück; die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzt nach weiterem Abdampfen zuerst Aloëtinsäure ab, die noch etwas Chrysamminsäure enthalten kann, dann reine Aloëtinsäure, und in dem Rest der Flüssigkeit bleibt Schunck's Aloëresinsäure gelöst. — *Aloëtinsäure* wird durch wiederholtes Auflösen des als gelbes Pulver abgeschiednen Products in kochendem Alkohol und Abkühlen von Chrysamminsäure, Aloëresinsäure u. a. rein erhalten; sie ist ein krystallinisches orangegelbes Pulver, wenig löslich in kaltem, mehr in kochendem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol (in beiden Flüssigkeiten ist sie löslicher als die Chrysamminsäure; aufserdem ist sie nie so rein gelb oder grünlichgelb als diese, sondern mehr orangefarben); die Zusammensetzung der bei 120° getrockneten Säure ist $C_{14}H_2N_2O_{10} + HO$ (Schunck hatte für diese Säure $C_{16}H_4N_2O_{13}$ angenommen). Sie bildet mit Kali und mit Natron leicht lösliche Salze; bei dem Digeriren mit überschüssigem wässrigem essigs. Baryt bildet sie ein fast unlösliches Barytsalz, BaO, $C_{14}H_2N_2O_{10}$; bei dem Fällen dieses Barytsalzes mit essigs. Bleioxyd einen dunkelrothen unlöslichen Niederschlag 2 PbO, $C_{14}H_2N_2O_{10}$. — Aloëtinsäure wird von Ammoniak mit violetter Farbe gelöst. In reinem Ammoniakgas bringt sie, bei gewöhnlicher Temperatur und einige Grade unter 0°, eine Explosion hervor, wobei eine schwarze, kohlehaltige Masse bleibt; ist das Ammoniakgas mit einer grofsen Menge atmosphärischer Luft verdünnt, so findet keine Explosion statt, es tritt Wasser aus, und die Substanz färbt sich dunkelroth; das Product ist *Aloëtinamid*, bei 100° getrocknet $C_{14}H_5N_3O_{10}$. — *Hydroaloëtinsäure*, was-

serfrei gedacht $C_{14}H_4N_2O_{11}$, bildet sich bei der Einwirkung von Wasser und Zinnchlorür auf Aloëtinsäure oder Chrysamminsäure; es entsteht ein dunkelviolettes schweres Pulver, bei 120° getrocknet SnO_2, $C_{14}H_4N_2O_{11}$. Mulder betrachtet die Hydroaloëtinsäure als eine Amidverbindung. Die Zinnoxydverbindung färbt sich mit Kali übergossen unter Ammoniakentwicklung blauviolett; mit starker Salpetersäure erhitzt giebt sie, unter Entwicklung salpetriger Dämpfe und rother Färbung, zuerst Aloëtinsäure, bei fortgesetztem Kochen Chrysamminsäure. — Schunck's Chrysamminamid ist nach Mulder wahrscheinlich eine Verbindung von dem Chrysammid des letzteren mit Ammoniak, Schunck's Amidochrysamminsäure ein Gemenge von Chrysammid und grüner Chrysamminsäure, Schunck's amidochrysammins. Baryt nur chrysammins. Baryt. Es existiren übrigens auch bestimmte Verbindungen von Chrysammid und Chrysamminsäure, deren einfachste $C_{14}H_4N_3O_{11}$ + $C_{14}H_2N_2O_{12}$ ist; wird Chrysamminsäure mit Ammoniak übergossen und die Flüssigkeit nach vollständiger Umwandlung in Chrysammid mit Chlorbaryum versetzt, so bildet sich ein Niederschlag, welcher lufttrocken BaO, $C_{14}H_4N_3O_{11}$ + xHO seyn mufs, bei 120° aber zu BaO, $C_{14}HN_2O_{11}$ + BaO, $C_{14}H_3N_3O_{10}$ wird. — Was Mulder als *Aloëresinsäure* bezeichnet, ist die in dem braunen Rest von Flüssigkeit, welcher nach der Trennung der Chrysamminsäure und Aloëtinsäure bleibt (S. 330), enthaltene Säure. Schunck hatte diese letztere zuerst so benannt, aber eine andre Zusammensetzung dafür angegeben als Mulder fand; später hielt er sie für identisch mit einem Zersetzungsproduct der Chrysamminsäure, welches aber nach Mulder davon verschieden ist und von diesem als Chrysatrinsäure bezeichnet wird. Jener braune Rest von Flüssigkeit, welcher auch noch Oxalsäure und Salpetersäure enthält, wird mit kohlens. Kalk gesättigt und das Filtrat mit essigs. Bleioxyd gefällt; das entstehende Bleioxydsalz enthält wechselnde Mengen (58 bis 62 pC.) Bleioxyd, die darin enthaltene

Zersetzungsproducte der Aloë mit Salpetersäure.

Zersetzungsproducte der Aloë mit Salpetersäure.

Aloëresinsäure aber hat immer dieselbe Zusammensetzung $C_{14}H_3NO_{12}$. Die Aloëresinsäure giebt mit Kalk, Natron, Kali und Baryt braune, lösliche, nicht krystallisirbare, mit Blei- Kupfer- und Silberoxyd braune unlösliche Salze, welche bei dem Kochen mit starker Salpetersäure erst Aloëtinsäure, dann Chrysamminsäure liefern. — *Chrysatrinsäure* ($C_{24}H_6N_3O_{15}$ im bei 130° getrockneten Bleioxydsalz) entsteht aus Chrysamminsäure oder Aloëtinsäure durch Erwärmen mit den Lösungen fixer Alkalien; man erhält eine braune Lösung, die mit Wasser verdünnt und mit überschüssiger Essigsäure erwärmt, und nach dem Erkalten mit essigs. Bleioxyd gefällt wird, wo eine braune Verbindung von Chrysatrinsäure mit Bleioxyd niederfällt, deren organischer Theil die oben angegebene Zusammensetzung hat und deren Bleioxydgehalt 58,7 pC. betrug. Die Chrysatrinsäure bildet bei der Behandlung mit Salpetersäure nicht wieder Chrysamminsäure. — *Chryiodin*, $C_{56}H_8N_3O_{28}$ oder wahrscheinlicher eine gepaarte Verbindung von $C_{28}H_4NO_{15}$ mit $C_{28}H_4N_2O_{13}$, nennt Mulder eine violette Substanz, die aus Chrysamminsäure durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat bei Siedhitze unter stürmischer Entwicklung salpetriger Dämpfe schnell entsteht; es bildet bei dem Erhitzen mit starker Salpetersäure salpetrige Dämpfe und eine rothe Flüssigkeit, die mit Kali kein chrysammins. Kali giebt; in verdünntem Kali löst es sich schwer zu einer violetten Flüssigkeit, aus welcher es Salzsäure als eine violette Gallerte niederschlägt. Durch wässriges Ammoniak wird das Chryiodin in zwei indigblaue Körper verwandelt : einen in Ammoniak unlöslichen, *Chryiod-Amid*, bei 120° getrocknet $C_{28}H_8N_3O_{13}$, und einen darin löslichen, *Chryiod-Ammoniumoxyd*, bei 120° getrocknet $C_{28}H_{10}N_4O_{13}$. — Wenn Chrysamminsäure mit Ammoniak erwärmt und Schwefelwasserstoff hindurch geleitet wird, so färbt sich die Flüssigkeit violett und dann blau; das Filtrat giebt abgedampft einen schwierig von Schwefel rein zu erhaltenden Rückstand, *Chrysindin-Ammoniumoxyd*, bei 130° getrocknet $C_{28}H_8N_5O_{18}$. Setzt

man zu der Lösung dieses Körpers Kalilauge, so erhält man einen Niederschlag $C_{28}H_5N_4O_{18}$. Wird Chrysamminsäure in Ammoniak gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet, gekocht und filtrirt, so giebt die Flüssigkeit beim Eindunsten einen blauen Bodensatz, das erste Product der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chrysammid, welches bei 120° getrocknet $C_{28}H_9N_5O_{18}$ ist, aber nicht ganz schwefelfrei erhalten wurde; Mulder nennt es *Chrysindamid*. — Wird durch die Lösung der Chrysamminsäure in Ammoniak überschüssige schweflige Säure geleitet (oder überschüssige schweflige Säure zu mit Wasser etwas erwärmter Chrysamminsäure, und nachher Ammoniak zugesetzt), so entsteht eine braune Flüssigkeit, die durch Salzsäure nicht gefällt wird. Wird ein Ueberschufs von schwefliger Säure vermieden, so entsteht eine violette Lösung, aus welcher Salzsäure unter Entwicklung schwefliger Säure eine braune Gallerte fällt.

Zersetzungsproducte der Aloë mit Salpetersäure.

Trennung einiger Säuren $C_nH_nO_4$

Liebig (1) hat über die im vorigen Jahresberichte, S. 556, erwähnte Methode zur Trennung einiger Säuren $C_nH_nO_4$ Genaueres mitgetheilt. Um in einem Gemenge von Buttersäure und Valeriansäure kleine Mengen der einen oder andern Säure zu entdecken und zu scheiden, sättigt man einen Theil des Säuregemenges mit Kali oder Natron, setzt den übrigen Theil des Säuregemenges zu, und destillirt. War im Gemenge hinlänglich Valeriansäure vorhanden, um alles Alkali zu neutralisiren, so enthält der Rückstand reine Valeriansäure; betrug die Menge der Valeriansäure weniger, so bleibt auch Buttersäure im Rückstand, aber das Destillat enthält dann reine Buttersäure. Wieviel von dem Säuregemenge man mit Alkali neutralisirt, bemifst sich nach der Menge Valeriansäure, die man darin vermuthet; hat man Grund vorauszusetzen, dafs $\frac{1}{10}$ des Säuregemenges aus Valeriansäure bestehe, so wird $\frac{1}{10}$ des Gemenges neutralisirt. Bei der Operation wird Eine der

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 355; Pharm. Centr. 1850, 107.

Trennung einiger Säuren $C_nH_nO_4$

beiden Säuren stets rein gewonnen. — Eine Mischung von Valeriansäure und Essigsäure, oder von Buttersäure und Essigsäure verhält sich durchaus verschieden; bei theilweiser Neutralisation mit Kali und Destilliren geht hier nicht vorzugsweise die flüchtigere Essigsäure über, sondern die Valeriansäure oder Buttersäure. Der Grund davon liegt in der Bildung eines sauren Salzes, welches durch keine der beiden andern Säuren zersetzt zu werden scheint. In einer Auflösung von einfach-essigs. Kali löst sich Valeriansäure sogleich und in Menge auf, in einer Auflösung von saurem essigs. Kali nicht mehr als in Wasser. Wird eine Lösung von einfach-essigs. Kali mit überschüssiger Valeriansäure versetzt und der Destillation unterworfen, so geht Valeriansäure über und im Rückstand bleibt saures essigs. Kali und valerians. Kali; wird saures essigs. Kali mit Valeriansäure destillirt, so geht letztere vollständig über und im Rückstand ist nur saures essigs. Kali. Die Buttersäure verhält sich wie die Valeriansäure. Wird essigsäurehaltige Buttersäure oder Valeriansäure theilweise mit Kali gesättigt und destillirt, so bleibt entweder alle Essigsäure als saures Salz nebst Butter- oder Valeriansäure zurück, und in diesem letzteren Fall ist die übergehende Säure rein von Essigsäure, oder es bleibt im Rückstand nur Essigsäure und keine der andern Säuren, wo man dann das Destillat durch gleiche Behandlung weiter zerlegen kann.

Ameisensäure.

Ameisensäure ist nach Gorup-Besanez (1) in dem Saft der Brennnesseln enthalten.

Essigsäure.

Ueber die Bereitung des *Acetum concentratum* haben Laux (2) und Bley u. Diesel (3) Mittheilungen gemacht, H. Becker (4) über *Tinctura ferri acetici aetherea* und den officinellen essigs. Eisenliquor.

(1) Repert. Pharm. [2] IV, 29; J. pr. Chem. XLVIII, 191; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 267. — (2) Arch. Pharm. [2] LVII, 14; Pharm. Centr. 1849, 255. — (3) Arch. Pharm. [2] LVIII, 16; Pharm. Centr. 1849, 463. — (4) Arch. Pharm. [2] LIX, 261; Pharm. Centr. 1850, 43.

Essigsäure.

Kolbe(1) hat die Zersetzung der Essigsäure durch den electrischen Strom untersucht. Bei der Electrolyse einer möglichst concentrirten Auflösung von essigs. Kali treten nur gasförmige Zersetzungsproducte auf : Kohlensäure, Wasserstoff, èin brennbares geruchloses Gas und ein ätherartig riechendes Gas, welches letztere durch Schwefelsäure vollständig absorbirt wird. (Bei Gegenwart der geringsten Menge von Chlorkalium in der Auflösung bildet sich Chlormethyl.) Das sich entwickelnde, von Kohlensäure befreite Gasgemenge enthielt nach Einem Versuche in 100 Volumen 0,7 Sauerstoff, 63,8 Wasserstoff, 32,6 Methyl (C_2H_3), 2,1 Methyloxyd, 0,8 essigs. Methyloxyd, in einem andern Versuche auf 66 Volume Wasserstoff 28 Methyl. Wenn die Lösung von essigs. Kali durch eine poröse Scheidewand getheilt wird, so dafs die an jedem Pole auftretenden Zersetzungsproducte abgesondert aufgefangen werden können, so zeigt sich, dafs an dem negativen Pole nur Wasserstoff frei wird, während an dem positiven ein Gasgemenge entwickelt wird, welches nach dem Behandeln mit Kali und mit Schwefelsäure nur Methylgas, mit wenig Methyloxyd gemengt, als Rückstand läfst. Das so erhaltene Methylgas ist identisch mit dem durch Zersetzung des Cyanäthyls mit Kalium erhaltenen (2). Nach Kolbe erklärt sich die Zersetzung der Essigsäure, wenn man die geringe Menge des sich bildenden Methyloxyds vernachlässigt, durch das Schema $C_4H_4O_4 = C_2H_3 + 2\ CO_2 + H$. Es müfste hiernach das sich entwickelnde Gasgemenge gleiche Volume Wasserstoff und Methyl enthalten, während nahezu das doppelte Volum an Wasserstoff von dem des Methyls beobachtet wurde, ohne dafs ein diesem Ueberschufs an Wasserstoff entsprechendes Volum an Sauerstoff vorhanden war; nach Kolbe findet nebenbei noch eine Wasserzer-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 279; Chem. Soc. Qu. J. II, 173; Pharm. Centr. 1849, 339. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 687. Vergl. über Methyl auch bei Jodäthyl in diesem Jahresbericht.

setzung statt, und der dabei entbundene Sauerstoff oxydirt einen Theil des gleichzeitig frei werdenden Methyls zu Wasser und Kohlensäure.

Metacetonsäure.

Hinsichtlich Nicklès' Angaben über metacetons. Kupferoxyd vergl. S. 19.

Buttersäure.

Buttersäure bildet sich nach H. Schulze (1) bei der Gährung von Getreidemehl, wenn dieses mit Wasser angerührt und mit ⅛ kohlens. Kalk vermischt bei 25 bis 37° erhalten wird; schneller, aber zugleich mit Milchsäure, bilde sich hier die Buttersäure bei Zusatz von Käse.

Valeriansäure.

Salvétat (2) theilt eine Beobachtung mit, wonach Safflor bei freiwilliger Zersetzung unter nicht näher angegebenen Umständen Buttersäure bildete.

Kolbe hat seine Untersuchungen über die Zersetzung der Valeriansäure durch den electrischen Strom, von denen einzelnes bereits im vorigen Jahresbericht, S. 558, angeführt wurde, jetzt vollständiger (3) mitgetheilt. Bei der Electrolyse einer gesättigten Lösung von reinem valerians. Kali, welche von Wasser von 0° umgeben ist, (in einer nur mäfsig erhitzten Lösung valerians. Kalis geht eine ganz andere Zersetzung vor sich), treten von den Zersetzungsproducten — Wasserstoff, Kohlensäure, ein gasförmiger Kohlenwasserstoff und eine leichte ölige Flüssigkeit — an dem negativen, in einer Kupferplatte endenden Pole einer Bunsen'schen Zinkkohlenbatterie von 4 Elementen nur der Wasserstoff, an dem positiven, in einer Platinplatte endenden Pole die andern Zersetzungsproducte auf, wenn man die beiden Pole durch eine poröse Wand von einander trennt. — Die leichte, ölige, über Chlorcalcium getrocknete Flüssigkeit hat einen von 100 bis über 160° steigenden Siedepunkt. Bei dem Kochen derselben mit alkoholischer

(1) Arch. Pharm. [2] LVII, 272. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXV, 337; J. pharm. [3] XV, 269; J. pr. Chem. XLVI, 475; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXII, 267. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 257; Chem. Soc. Qu. J. II, 157; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 325; J. pharm. [3] XVI, 385.

Valeriansäure.

Kalilösung, so dafs die sich bildenden Dämpfe wieder zur Flüssigkeit zurückfliefsen, scheidet sich wässriges valerians. Kali als ein schweres Oel aus, welches bei anhaltendem Kochen wieder zersetzt wird; wird die erkaltete Flüssigkeit dann mit einem grofsen Ueberschufs an Wasser versetzt, so scheidet sich ein leichtes ätherisches Oel aus, welches nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren constant bei 108° kocht, angenehm ätherartig riecht, sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischt, sehr entzündlich ist und mit stark rufsender Flamme verbrennt, und bei 18° das spec. Gew. 0,694 hat. Seine Zusammensetzung ist C_8H_9; Kolbe nennt es *Valyl*; die gefundene Dampfdichte ist 4,05, der Formel C_8H_9 entspricht bei einer Condensation auf 2 Volume die berechnete 3,94. Gewöhnliche Salpetersäure oder eine Mischung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure wirken auch bei anhaltendem Kochen nicht auf das Valyl ein. Starke rauchende Salpetersäure, besonders bei Zusatz von Schwefelsäure, oxydirt bei längerem Kochen das Valyl vollständig; wird dann die Flüssigkeit mit kohlens. Baryt gesättigt und abgedampft, das Barytsalz der neu gebildeten Säure durch starken kochenden Alkohol ausgezogen, der Auszug abgedampft und der Rückstand in wenig Wasser gelöst mit Schwefelsäure destillirt, so geht eine gelbe saure Flüssigkeit über, welche in hohem Grade nach Buttersäure riecht, deren Zusammensetzung jedoch wegen Mangel an Material nicht festgestellt werden konnte; Kolbe hält sie für ein Gemenge von Buttersäure und Nitrobuttersäure [$C_8H_7(NO_4)O_4$]. Trocknes Chlorgas scheint im Dunkeln auf Valyl nicht einzuwirken, aber der schwächste Lichtstrahl reicht hin, die Bildung von salzs. Dämpfen und chlorhaltigen Substitutionsproducten zu veranlassen, wobei die Flüssigkeit sich zuletzt durch einen Ueberschufs an Chlor in eine schwerbewegliche, fast zähe Masse verwandelt. Mit Brom vereinigt sich das Valyl unter ähnlichen Erscheinungen, nur ist die Wirkung schwächer; Jod wird davon in Menge auf-

Valeriansäure. gelöst, ohne es zu zersetzen; mit Schwefel findet keine Vereinigung statt. — Dafs Kolbe den mit dem Valyl im rohen Oel gemischten Körper als valerians. Valyloxyd, C_8H_9O, $C_{10}H_9O_3$, betrachtet, wurde bereits im vorigen Jahresbericht angeführt; die Analysen des rohen Oels entsprachen in der That der Zusammensetzung von Gemengen einer solchen Verbindung mit Valyl. — Der bei der Electrolyse des valerians. Kalis sich bildende gasförmige Kohlenwasserstoff (von der beigemengten Kohlensäure durch Kali, von einer riechenden Beimengung durch rauchende Schwefelsäure befreit) ist wie das ölbildende Gas zusammengesetzt, hat aber ein doppelt so grofses spec. Gew. und scheint überhaupt mit der von Faraday entdeckten, von Berzelius als *Ditetryl* bezeichneten Verbindung C_8H_8 identisch zu sein. Ein Gemenge dieses Kohlenwasserstoffs mit Wasserstoff bildete nach dem Zusammenbringen mit trockenem Chlorgas (so dafs von ersterem überschüssig vorhanden war und das sich von selbst etwas erwärmende Glasgefäfs möglichst wenig vom Tageslicht getroffen wurde) Salzsäuredämpfe und eine ölartige Flüssigkeit; letztere wurde mit schwach alkalischem und dann mit reinem Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalcium getrocknet und destillirt, die bei 125 bis 130° übergehende (den gröfsten Theil des Destillats ausmachende) Flüssigkeit für sich aufgefangen und wiederholt rectificirt, bis eine ziemlich constant bei 123° siedende Flüssigkeit erhalten wurde. Diese ist farblos, ätherartig, von süfslichem, dem des Chlorelayls täuschend ähnlichem Geruch und Geschmack, in Wasser unlöslich, in Aether und in Alkohol leicht löslich, vom spec. Gew. 1,112 bei 18° und der Zusammensetzung $C_8H_8Cl_2$; für letztere Formel berechnet sich unter Voraussetzung einer Condensation auf 4 Volume die Dampfdichte 4,38, die gefundene ist 4,43. Bei dem Erwärmen einer alkoholischen Lösung dieser Verbindung mit einer alkoholischen Kalilösung bildet sich ein reichlicher Niederschlag von Chlorkalium und eine flüchtige ölartige Verbindung von anderm Geruch, wahrscheinlich C_8H_7Cl, welche durch

Valeriansäure.

Wasser aus der alkoholischen Flüssigkeit abgeschieden werden kann. — Kolbe führt noch an, dafs für die Formeln $C_8H_8Cl_2$ für diese Verbindung (Siedepunkt 123°) und $C_4H_4Cl_2$ für das Chlorelayl oder Oel des ölbildenden Gases (Siedepunkt 85°) der Umstand spricht, dafs bei Annahme dieser Formeln die Zusammensetzungsdifferenz $2\ C_2H_2$ der Siedepunktsdifferenz 38 = 2 . 19° genau entspricht. — Die oxydirende Wirkung des im Kreise des galvanischen Stroms sich ausscheidenden Sauerstoffs bringt nach ihm in der Auflösung des valerians. Kalis dreierlei Erscheinungen hervor : 1) Zerlegung der Säure selbst in Valyl und Kohlensäure; 2) Zersetzung des Valyls in Ditetryl und Wasser; 3) Oxydation des Valyls zu Valyloxyd, welches dann im Entstehungsmoment sich mit freier Valeriansäure vereinigt:

1) $C_{10}H_{10}O_4 + O = C_8H_9 + 2\ CO_2 + HO.$
2) $C_8H_9 + O = C_8H_8 + HO.$
3) $C_8H_9 + O + C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_9O,\ C_{10}H_9O_3 + HO.$

Die beiden letzten Processe scheinen neben und unabhängig von einander vor sich zu gehen; Kolbe konnte nicht genauer ermitteln, welche Umstände den einen oder den andern vorzugsweise begünstigen.

Caprylsäure. Caprylon.

Guckelberger (1) hat das bei der trocknen Destillation des capryls. Baryts sich bildende Caprylon untersucht; die zu der Darstellung dienende Caprylsäure ($C_{16}H_{16}O_4$) war aus Cocosnufsöl erhalten. Bei der trocknen Destillation werden Abscheidung von Kohle und secundäre Zersetzungen vermieden, wenn man das Barytsalz mit der doppelten Menge Kalkhydrat gemengt destillirt und Sorge trägt, dafs sich das Gemenge seiner ganzen Masse nach möglichst schnell bis zur geeigneten Temperatur (schwachem Glühen) erhitzt; die übergehenden Dämpfe verdichten sich in der Vorlage zu einer gelben ölartigen

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 201; Pharm. Centr. 1849, 248; Chem. Gaz. 1849, 139.

Caprylsäure. Caprylon.

Flüssigkeit, die bald zu einer gelben butterartigen Masse erstarrt. Diese, das Caprylon, wird zwischen Fliefspapier geprefst und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Das so gereinigte Caprylon hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{15}O$ oder $C_{30}H_{30}O_2$, ist vollkommen weifs, schwimmt auf Wasser, aber sinkt unter in Weingeist von 0,89 spec. Gew., schmilzt bei 40° und erstarrt bei 38° zu einer strahlig krystallinischen Masse, kommt bei 178° ins Sieden und destillirt ohne Zersetzung über. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, fetten und ätherischen Oelen; in Alkohol von 80 pC. löst es sich schon in der Kälte reichlich, in kochendem Alkohol und Holzgeist in solcher Menge, dafs die Lösung nach dem Erkalten breiartig gesteht. Durch Kali wird es nicht verändert; selbst rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf es ein. Auf geschmolzenes Caprylon wirkt hingegen Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. sehr heftig; die weggehenden Dämpfe theilen bei dem Durchstreichen durch Wasser diesem einen ätherischen Geruch mit; das Caprylon wird zu einer dunkelgelben ölartigen Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser und darin kaum löslich ist, in wässrigen Alkalien sich leicht löst, in ammoniakalischer Lösung Silber- und Bleisalze mit eigelber Farbe fällt, und deren Silberverbindung sich rasch zersetzt und bei gelindem Erhitzen verpufft; diese Substanz ist demnach derjenigen analog, welche Chancel aus Butyron mit Salpetersäure erhielt, und könnte dieser entsprechend Nitrocaprylonsäure genannt werden.

Talgsäure.

Chevreul (1) hatte bereits Bedenken, ob nicht der Talgsäure und der Margarinsäure gleiche Zusammensetzung zukomme. Laurent und Gerhardt (2) entscheiden sich für die bejahende Beantwortung dieser Frage. Sie erinnern an die Aehnlichkeit dieser Säure mit der Margarinsäure in

(1) Recherches sur les corps gras, 74. — (2) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 337; im Ausz. Compt. rend. XXVIII, 400; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 272.

Talgsäure.

chemischer Beziehung, daran, dafs der Gehalt an Basis in den Salzen beider Säuren sehr nahe gleich gefunden wurde, und dafs sie nicht an die Möglichkeit glauben, die Talgsäure könne auf eine gerade Anzahl Atome Kohlenstoff und Wasserstoff eine ungerade Anzahl Atome Sauerstoff enthalten. Sie analysirten Talgsäure von verschiedener Bereitung, und fanden darin 75,40 bis 75,60 pC. Kohlenstoff, 12,53 bis 12,61 Wasserstoff, 11,79 bis 12,06 Sauerstoff. Sie geben der Talgsäure dieselbe Formel wie der Margarinsäure, $C_{34}H_{34}O_4$ (diese fordert 75,55 pC. Kohlenstoff, 12,56 Wasserstoff, 11,89 Sauerstoff); sie fanden in dem talgs. Silberoxyd eine der Formel AgO, $C_{34}H_{33}O_3$ entsprechende Menge Silber (gefunden 28,52 bis 28,75 pC., berechnet 28,64). Sie erklären hiernach die Talgsäure und die Margarinsäure nur für Modificationen derselben Säure. Sie fanden, was schon Chevreul (für Erhitzen im luftleeren Raum) angegeben hatte, dafs die reine Talgsäure gröfstentheils unzersetzt überdestillirt.

Stearin.

Arzbächer (1) hat Versuche über die Zusammensetzung des Stearins (A) aus Ochsentalg (der bei 47°) und (B) aus Hammeltalg (der bei 50° schmolz) angestellt. Die im Wasserbad geschmolzenen Talgarten wurden mit Aether geschüttelt, nach dem Erkalten wurde dieser von den Krystallen abgegossen, letztere ausgeprefst und wiederholt derselben Behandlung unterworfen. Die aus beiden Talgarten erhaltenen Präparate waren blendend weifs, pulverisirbar, bei 60°,6 schmelzend. Bei den Verbrennungen wurde zuletzt Sauerstoff angewendet.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 239; Pharm. Centr. 1849, 585; Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 343. Laurent und Gerhardt halten es am letztern Orte, unter Beziehung auf die von ihnen (vergl. oben) gegebene Formel für die Talgsäure, für wahrscheinlicher, dafs das Stearin aus Hammeltalg nach der Formel $C_{74}H_{70}O_8 = C_6H_8O_6 + 2\,C_{34}H_{34}O_4 - 6\,HO$ zusammengesetzt sei (die Formel fordert 76,8 pC. Kohlenstoff, 12,1 Wasserstoff), und dafs das Stearin aus Ochsentalg 2 HO weniger enthalte ($C_{74}H_{68}O_6$ fordert 79,2 pC. Kohlenstoff, 12,1 Wasserstoff).

Stearin.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
A) gefunden	78,62 bis 78,95	12,22 bis 12,43	8,83 bis 9,19
berechn. nach $C_{142}H_{134}O_{12}$	78,74	12,39	8,87
B) gefunden	76,18 bis 76,68	12,17 bis 12,50	11,03 bis 11,54
berechn. nach $C_{142}H_{138}O_{16}$	76,21	12,34	11,45

Nach diesen Formeln wäre das Stearin aus Ochsentalg 1 At. Glycerin + 2 At. Talgsäure — 8 At. Wasser, das aus Hammeltalg 1 At. Glycerin + 2 At. Talgsäure — 4 At. Wasser.

Nach Heintz (1) wird Stearin aus Hammeltalg, in ein Haarröhrchen eingeschlossen und im Wasserbad erhitzt, bei 51 bis 52° vollständig durchsichtig, bei höherer Temperatur opalisirend und bei etwa 58° wieder wie früher undurchsichtig; bei 62 bis 62°,25 schmilzt es. Ein dünnes Blättchen von Stearin wird in Wasser von 51 bis 52° vollkommen durchsichtig, ohne Aenderung seiner Form.

Fette Säuren im Bassiaöl.

Hardwick (2) hat die in dem Bassiaöl (von *Bassia latifolia*) enthaltenen fetten Säuren untersucht. Dieses Oel ist gelb, wird aber am Licht allmälig gebleicht, riecht schwach, hat die Consistenz von Butter, schmilzt bei 27 bis 29°, wird von Weingeist spec. Gew. 0,84 kaum angegriffen, von absolutem Alkohol wenig gelöst; in Aether ist es leicht löslich; bei der Destillation giebt es viel Acroleïn. Das Oel wurde mit schwacher Natronlauge verseift, die Seife mit Kochsalz ausgeschieden, und mit Salzsäure oder besser Weinsäure zersetzt. Das so erhaltene Gemisch fetter Säuren schmolz bei 44°,5; es wurde stark geprefst und der Rückstand wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt bis der Schmelzpunkt bei 57°,2 constant blieb. Das so erhaltene Product läfst sich durch Behandlung mit Steinkohlen-Naphta, Holzgeist oder Terpenthinöl nicht weiter zerlegen, aber wenn es wiederholt aus Aether umkrystallisirt wird, steigt der Schmelzpunkt bis 70°,5, wo er constant

(1) Berl. Acad. Ber. 1849, 222; J. pr. Chem. XLVIII, 382; Pharm. Centr. 1850, 188; Instit. 1849, 390. — (2) Chem. Soc. Qu. J. II, 231; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 916; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 268.

Fette Säuren im Bassiaöl.

wird. Die so erhaltene *Bassiasäure* ist eine weifse, krystallinische Substanz, deren alkoholische Lösung Lackmus röthet; ihre Zusammensetzung ist $C_{36}H_{36}O_4$; sie destillirt bei vorsichtiger Erhitzung in einem Metallbad fast unverändert über. Ihre Salze haben die Zusammensetzung RO, $C_{36}H_{35}O_3$. Das Kalisalz wurde dargestellt durch Kochen der Säure mit kohlens. Kali, Abdampfen zur Trockne, Ausziehen des Salzes mit Alkohol; es krystallisirt aus der heifsen alkoholischen Lösung in kleinen Nadeln, und bildet mit Wasser eine gallertartige Masse. Durch Fällung der alkoholischen Lösung dieses Salzes mit salpeters. Silberoxyd und Chlorbaryum wurden das Silberoxyd- und das Barytsalz als weifse Niederschläge erhalten. Wird Chlor anhaltend in Bassiasäure geleitet, die in einem Bad von siedendem Wasser sich befindet, so wird die geschmolzene Säure allmälig dickflüssig und erstarrt bei dem Erkalten zu einem leicht pulverisirbaren Körper, welcher sauer ist, durch Kali verseift wird, und mit Silberoxyd und Baryt unlösliche Salze bildet; nach mehrwöchentlicher Einwirkung des Chlors war die Zusammensetzung des Products $C_{36}H_{26}Cl_{10}O_4$; Hardwick nennt es *Chlorbassiasäure*. — Der in Aether löslichere Theil des Säuregemisches wurde durch wiederholte Krystallisationen aus Aether von Bassiasäure zu befreien gesucht, die Lösung, als das Auskrystallisirende einen constanten Schmelzpunkt annahm, abgedampft, der Rückstand (der bei 54 bis 55° schmolz) zur weiteren Reinigung in einem Metallbad der Destillation unterworfen, und das Destillat durch Alkohol von beigemischten Kohlenwasserstoffen befreit. Dieses schmilzt nun bei 55°,5 bis 56°,7, und hat ein wachsartiges Ansehen; die Zusammensetzung desselben und des damit dargestellten Silbersalzes entsprach der der Palmitinsäure ($C_{32}H_{32}O_4$), die aber einen andern Schmelzpunkt hat. Hardwick hält es für wahrscheinlich, dafs der in Aether löslicheren Säure die Zusammensetzung $C_{30}H_{30}O_4$ zukomme, und er sie nur mit etwas Bassiasäure verunreinigt erhalten habe.

Shea-Butter und chinesischer Pflanzentalg.

R. D. Thomson und E. T. Wood (1) haben die sogenannte Shea-Butter untersucht, welche von einem Baum des westlichen Afrikas, der mit der amerikanischen Eiche grofse Aehnlichkeit haben soll, durch Auskochen des Kerns der Frucht mit Wasser gewonnen wird. Sie halten sie für identisch mit der sogenannten Galam-Butter, welche von einer Bassia-Art erhalten wird. Die Shea-Butter wird bei 35° weich und ist bei 43°,3 klar geschmolzen; in heifsem Alkohol löst sie sich zum gröfseren Theil, in kaltem Aether ganz auf, und die Lösungen setzen bei dem Abdampfen oder Verdunsten krystallinische Nadeln ab. Durch Verseifen mit Kali, Ausscheiden der Seife mit Kochsalz und Zerlegen mit Weinsäure wurde eine fette Säure dargestellt, die nach öfterem Umkrystallisiren aus Weingeist und Auspressen in perlmutterglänzenden, bei 61°,1 schmelzenden Blättchen erhalten, und hiernach und nach der Analyse des Silbersalzes als Margarinsäure bestimmt wurde. — Chinesischer Pflanzentalg, aus den Samen von *Stillingia sebifera* erhalten, schmilzt bei etwa 26°,7; auf dieselbe Art, wie eben angegeben, wurde daraus eine erst bei 67°,8 vollkommen flüssig werdende Säure erhalten, welche Thomson und Wood als eine Mischung von viel Margarinsäure mit wenig Talgsäure betrachten.

Oxydation der flüchtigen Destillationsproducte der Fette.

F. C. Schneider (2) hat untersucht, welche Körper durch Oxydation der flüchtigeren Destillationsproducte des Rüböls entstehen. Diese flüchtigere Flüssigkeit wurde zur Befreiung von Acroleïn und etwa darin enthaltenen Säuren mit Silberoxyd zusammenstehen lassen, dann mit Wasser destillirt, für sich rectificirt und mit Chlorcalcium getrocknet. Das so gereinigte Destillat ist farblos, durchdringend dem Acroleïn ähnlich riechend; es färbt sich an der Luft und

(1) Phil. Mag. [3] XXXIV, 350; J. pr. Chem. XLVII, 237; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 456; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 273. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXX, 107; im Ausz. Wien. Acad. Ber. 1849, Mai, 307; Pharm. Centr. 1849, 473. 484; Chem. Gaz. 1849, 334.

Oxydation der flüchtigen Destillationsproducte der Fette.

mit der Zeit auch in verschlossenen Gefäfsen gelb; sein Siedepunkt steigt von 72 auf 175°. Es enthielt im Mittel 86,3 pC. Kohlenstoff, 12,0 Wasserstoff, 1,7 Sauerstoff. — Nach der Oxydation mit Salpetersäure (welche vollendet ist; wenn die Säure selbst in der Siedehitze keine Wirkung mehr ausübt, und welche so vorgenommen wurde, dafs die entweichenden Dämpfe immer wieder zu der Flüssigkeit zurückflossen) zeigte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten getheilt, eine leichtere, ölartige, dunkelgefärbte und eine schwerere, wässerige, helle; auf Zusatz von mehr Wasser schied sich eine braunrothe, ölartige, saure, nach Bittermandelöl riechende Masse am Boden des Gefäfses ab, welche Schneider als Nitrokörper bezeichnet. Die wässrige Flüssigkeit wurde mit kohlens. Kali gesättigt und zur Krystallisation gebracht. Die von den Salpeterkrystallen getrennte Mutterlauge wurde mit Schwefelsäure zersetzt, und die sich abscheidende Oelschicht zur Darstellung von Barytsalzen verwendet; die von der Oelschicht getrennte Flüssigkeit wurde mit Wasser destillirt, das saure Destillat mit kohlens. Natron gesättigt, abgedampft, und die entstehenden Krystalle von Natronsalz sowohl als die Mutterlauge von ihnen mit salpeters. Silberoxyd behufs der Darstellung von Silbersalzen zersetzt. Durch das Studium der Barytsalze wurde das Vorhandensein von Oenanthylsäure, Capronsäure und Valeriansäure nachgewiesen; durch das der Silbersalze das Vorhandensein von Essigsäure, Valeriansäure, Buttersäure und Metacetonsäure. Die oben als Nitrokörper bezeichnete Substanz entwickelt über 100° rothe Dämpfe und schwärzt sich; aus der geschwärzten Masse zieht Kali fette Säuren aus. Wird der Nitrokörper mit Wasser einer raschen Destillation unterworfen, so enthält das Destillat fette Säuren; wird er mit Kalihydrat geschmolzen, so entweicht Ammoniak, und aus dem Rückstand entweicht auf Zusatz von Schwefelsäure Blausäure und bei der Destillation Oenanthyl-, Capron- und Valeriansäure. Am vollständigsten wird der Nitrokörper durch Einleiten

von Ammoniakgas zersetzt; es bildet sich eine helle rothe Flüssigkeit, aus der sich eine schwere Oelschicht absetzt; der ölartige Körper gleicht an Geruch und Farbe dem Bittermandelöl; die überschwimmende Flüssigkeit enthält Caprylsäure, Oenanthylsäure und andere niedrigere fette Säuren bis zur Metacetonsäure. — Auf das flüchtigere Destillat von Rüböl wirkt eine Mischung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, bei dem Erhitzen aber heftig ein; als Oxydationsproducte wurden Metacetonsäure und besonders viel Essigsäure gefunden.

Fettsäure. Schlieper (1) hat die Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäure untersucht. Bei 2- bis 3stündigem Sieden von 1 Th. Fettsäure mit 20 bis 30 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. (in welcher sich die Fettsäure kurz vor Eintritt des Siedens vollständig löst), wobei sich rothe Dämpfe entwickelten, erschien die Fettsäure noch nicht verändert; Schlieper empfiehlt, um dieselbe ganz weifs und rein zu erhalten, sie mit der 5- bis 6fachen Menge Salpetersäure aufkochen zu lassen und die Flüssigkeit dann mit vielem siedendem Wasser zu vermischen, wo bei dem Erkalten die Fettsäure rein auskrystallisirt. Bei längerem Sieden tritt eine äufserst langsame Oxydation ein; für 15 Grm. Fettsäure waren 8 Tage nothwendig, bis die Entwicklung rother Dämpfe vollständig aufgehört hatte. Die Flüssigkeit wurde zur Trockne abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und zu Syrupdicke eingedampft; über Schwefelsäure erstarrte der Syrup zu einer weifsen, bröckeligen, krystallinischen Säure, welche Schlieper in Zusammensetzung ($C_5H_4O_4$) und Eigenschaften mit der Pyroweinsäure identisch fand; die Bestimmungen des Atomgewichts der Säure aus dem Silberoxyd und dem Bleioxydsalz entsprachen indefs dem der Pyroweinsäure nicht (das Silberoxydsalz ergab 64,0 bis 64,9 pC. Silberoxyd, 18,3 bis 18,9 Kohlen-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 121; Pharm. Centr. 1849, 459.

stoff, 2,0 bis 2,1 Wasserstoff; das Bleioxydsalz 72,7 bis 73,2 pC. Bleioxyd; die Salze waren durch Fällung des Ammoniaksalzes mit salpeters. Silberoxyd und mit einfach-essigs. Bleioxyd dargestellt).

Säuren im fetten Oel des Senfsamens.

Darby (1) hat eine Untersuchung der ausgepreſsten Oele des weiſsen und des schwarzen Senfsamens mitgetheilt. — Das fette Oel des weiſsen Senfs war durch Auspressen der zerstoſsenen und gelinde erwärmten Samen, der officinellen *Sem. Erucae*, erhalten; es ist dünnflüssig, hell bernsteingelb, geruchlos und von mildem Geschmack; selbst bei starker Winterkälte wird es nicht fest, sondern nur dickflüssig und trübe; bei dem Erhitzen entwickelt es Acroleïn. Es wurde mit Aetznatron verseift, die Seife in Wasser gelöst (sie löst sich darin vollständig), durch Zusatz von Chlornatrium ausgeschieden, und dies Verfahren wiederholt. Die so von Glycerin befreite Seife wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, das flüssige Gemenge der ausgeschiedenen Säuren mit heiſsem, zuerst säurehaltigem, dann reinem Wasser gewaschen, und mit feingeriebenem Bleioxyd im Wasserbad digerirt. Das so erhaltene Pflaster wurde mit Aether digerirt, so lange dieser etwas aufnahm; der Rückstand mit Salzsäure und Alkohol behandelt, das Chlorblei abfiltrirt, der Alkohol aus der Lösung abdestillirt, die rückständige Säure mit warmem Wasser gewaschen und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt bis der Schmelzpunkt constant war. Dieser liegt bei 34°, der Erstarrungspunkt bei 33°. Die Säure krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in glänzenden Nadeln; sie ist nach der Formel $C_{44}H_{42}O_4 = HO, C_{44}H_{41}O_3$ zusammengesetzt; Darby nennt sie *Erucasäure*. Ihre Salze sind zusammengesetzt nach der Formel $RO, C_{44}H_{41}O_3$; analysirt wurden das Silberoxydsalz (dargestellt durch Fällen einer alkoholischen, mit Ammoniak übersättigten Lösung der Erucasäure mittelst

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 1; Pharm. Centr. 1849, 177; Chem. Gaz. 1849, 163.

Säuren im fetten Oel des Senfsamens.

salpeters. Silberoxyds als ein sich bald dunkel färbender käsiger Niederschlag, welcher nur dann constante Zusammensetzung zeigt, wenn er nach dem Waschen und Pressen zwischen Fliefspapier im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird), das Bleioxydsalz (dargestellt durch Erhitzen einer Lösung der Erucasäure in absolutem Alkohol mit trocknem kohlens. Natron, und Fällen der so erhaltenen Lösung des Natronsalzes mit einer alkoholischen Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd), und das Barytsalz (dargestellt durch Fällen der alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Baryt); beide letztere sind weifse Niederschläge, und im luftleeren Raume getrocknet wasserfrei. — Der in Aether lösliche Theil des Bleipflasters wurde nach der Verjagung des Aethers mit Salzsäure und Alkohol vermischt, nach Trennung des Chlorbleis der Alkohol verdunstet, und aus der rohen Oelsäure nach Gottlieb's (1) Methode das Barytsalz dargestellt. Dieses enthielt 60,6 bis 61,2 pC. Kohlenstoff, 9,8 Wasserstoff, 19,9 bis 20,4 Baryt (der Barytgehalt blieb bei öfterem Umkrystallisiren constant), am nächsten entsprechend der Formel BaO, $C_{38}H_{36}O_4$. In dem öls. Baryt, BaO, $C_{36}H_{33}O_3$, sind 61,8 pC. Kohlenstoff, 9,4 Wasserstoff und 21,9 Baryt enthalten; Darby läfst es unentschieden, ob in dem fetten Oel des weifsen Senfes eine von der Oelsäure der nicht trocknenden Oele verschiedene Säure enthalten oder der ersteren eine andere Säure beigemischt sei, deren Bleisalz gleichfalls in Aether löslich ist.

Durch ganz gleiche Behandlung des ausgeprefsten Oels der Samen von *Sinapis nigra* fand Darby darin Talgsäure (welche aus der Lösung des aus dem unlöslichen Theil der Bleiverbindung ausgeschiedenen Säuregemisches zuerst auskrystallisirte und nach öfterem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 70° zeigte, und deren Barytsalz 60,7 bis 61,0 pC. Kohlenstoff, 10,1 bis 10,5 Wassertoff und 22,99

(1) Ann. Ch. Pharm. LVII, 41.

Baryt ergab), Erucasäure (welche später auskrystallirte), und eine flüssige fette Säure, welche mit der oben erwähnten aus dem weifsen Senf identisch zu sein schien, indem auch das mit ihr bereitete Barytsalz nach öfterem Umkrystallisiren 20,4 pC. Baryt ergab.

Amide, Anilide und Aehnliches. Succinimid.

Laurent und Gerhardt (1) haben die Verbindungen des Succinimids oder Disuccinamids mit Silberoxyd untersucht. Das Succinimid (saures bernsteins. Ammoniak — 4 At. Wasser; $NH_4O, C_4H_2O_3 + HO, C_4H_2O_3 - 4 HO = C_8H_5NO_4$) wird nach Fehling's Methode (Abdampfen von Bernsteinsäure mit Ammoniak und Sublimiren des Rückstands) leicht erhalten; durch Umkrystallisiren aus wenig heifsem Alkohol erhält man es in rhombischen Tafeln, 0 P. P (die Basis der Pyramide hat Winkel von etwa 67° und 113°; P : P in der Basis = 112°), deren Zusammensetzung $C_8H_5NO_4 + 2 HO$ ist. Diese krystallisirte Verbindung hat die Zusammensetzung der Succinaminsäure, aber sie krystallisirt aus concentrirter Kalilösung ohne damit ein Salz zu bilden. Dafs sich das Succinimid mit Bleioxyd vereinigen kann, hatte schon Fehling erkannt; mit Silberoxyd erhält man eine Verbindung, wenn man zu einer siedenden, concentrirten, alkoholischen Lösung von Succinimid einige Tropfen Ammoniak und dann salpeters. Silberoxyd setzt; bei dem Erkalten scheiden sich vierseitige, durch Pyramiden zugespitzte Prismen aus, $AgO, C_8H_4NO_3$, welche in Ammoniak nach allen Verhältnissen löslich sind, nicht in der Kälte aber sogleich in der Wärme mit Kali Ammoniak entwickeln, bei dem Erwärmen ein zu einer krystallinischen Masse gestehendes, beifsend riechendes Oel geben, rasch erhitzt aber explodiren. Die ammoniakalische Lösung setzt bei freiwilliger Verdunstung

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 108; J. pr. Chem. XLVII, 71; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 291.

Succinimid. rectanguläre Prismen ab, AgO, $C_8H_4NO_3 + NH_3$. Wird das Succinimid-Silberoxyd in Wasser bei Zusatz nur weniger Tropfen Ammoniak gekocht, so geht es unter Aufnahme von Wasser in succinamins. Silberoxyd über; nach dem Abdampfen erhält man kleine rhombische Prismen von etwa 75°, welche in Wasser löslicher sind als das Succinimid-Silberoxyd, bei raschem Erhitzen nicht explodiren, und die Zusammensetzung AgO, $C_8H_6NO_5$ haben; nach dem Zersetzen mit Salzsäure giebt die filtrirte Lösung bei dem Abdampfen nur Succinimid.

Sulfocarbaminsäure. Zeise (1) hatte vor längerer Zeit die Einwirkung des Ammoniaks auf Schwefelkohlenstoff untersucht, und das Ammoniumsulfocarbonat und eine andere Verbindung entdeckt, welche er als Schwefelwasserstoff-Schwefelcyanammonium betrachtete. Debus (2) hat bei der Untersuchung dieser Einwirkung gefunden, daſs diese letztere Verbindung sulfocarbamins. Ammoniumsulfuret ist. Wenn Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und wasserfreier Alkohol zusammengebracht werden, so gehen neben einander zwei Zersetzungsprocesse vor sich, 1) Bildung von Ammoniumsulfocarbonat und Schwefelcyanammonium, 2) unmittelbare Verbindung von 2 At. Ammoniak mit 2 At. Schwefelkohlenstoff zu sulfocarbamins. Ammoniumsulfuret. In concentrirter Flüssigkeit, bei 30 bis 40° und vorherrschendem Ammoniak bilden sich vorzugsweise die ersteren Zersetzungsproducte, in verdünnterer Flüssigkeit, bei 10 bis 15° und vorherrschendem Schwefelkohlenstoff vorzugsweise das letztere. Diese, nach Zeise's Vorschrift dargestellte, Verbindung krystallisirt in langen dünnen citrongelben Prismen, NH_4S, $C_2NH_2S_3$, welche schwach nach Schwefelammonium riechen, und sich in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwieriger lösen. Aus einer concentrirten wässrigen Lösung scheidet Salzsäure oder Schwefelsäure die Sulfocarbaminsäure als ein farbloses Oel

(1) Schweigger's Journal XLI, 98. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 26; Pharm. Centr. 1850, 113.

Sulfocarbaminsäure.

ab, welches sich schnell in nicht weiter untersuchte Producte zersetzt, unter denen namentlich viel Schwefelcyanwasserstoff auftritt; in einer verdünnten Lösung bringt Salzsäure einen geringen, weifsen, flockigen Niederschlag hervor, nach mehreren Tagen scheidet sich Schwefelkohlenstoff aus, und die überstehende Flüssigkeit riecht nach Cyansäure und enthält viel Schwefelcyanwasserstoff. In feuchter Luft zerfliefst das sulfocarbamins. Ammoniumsulfuret zu einer trüben Flüssigkeit, die nur Schwefelcyanammonium zu enthalten scheint; mit Kalilauge erwärmt giebt es Schwefelkalium, Schwefelcyankalium, Wasser und Ammoniak; Chlor, Jod und Brom entziehen ihm das Ammonium unter Abscheidung eines Körpers, der die Zusammensetzung $C_2NH_2S_4$ hat. Durch Fällung des Ammoniaksalzes mit essigs. Bleioxyd wird PbS, $C_2NH_2S_3$ als weifser, bei dem Trocknen etwas roth werdender Niederschlag erhalten; mit schwefels. Zinkoxyd ZnS, $C_2NH_2S_3$ als weifser Niederschlag; mit schwefels. Kupferoxyd CuS, $C_2NH_2S_3$ als gelber Niederschlag. Diese Verbindungen zerfallen leicht, bei gelindem Erwärmen oder Behandlung mit Alkalien, zu Schwefelwasserstoff, Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelmetall.

Dinitro-Diphenaminsäure.

Laurent und Gerhardt (1) untersuchten die Einwirkung des Schwefelammoniums auf die Nitrophenessäure ($C_{12}H_4(NO_4)_2O_2$). Bei schwachem Erwärmen des nitrophenessauren Ammoniaks mit einer Lösung von Schwefelammonium tritt nach einigen Augenblicken eine lebhafte Einwirkung ein; die beinahe schwarze Flüssigkeit setzt bei dem Erkalten grofse schwarzbraune Nadeln ab. Um die neue Verbindung rein zu erhalten, zersetzt man das Schwefelammonium fast vollständig durch Essigsäure, erhitzt zum Kochen, trennt die Flüssigkeit von dem abgeschiednen Schwefel, bringt sie zur Krystallisation, und reinigt die Krystalle durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser. Die neue Verbindung, *Dinitro-Diphenaminsäure*, krystallisirt

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 417.

Dinitro-Diphenaminsäure. in schwarzbraunen sechsseitigen Nadeln (mit 4 Winkeln von 131°,5 und 2 Winkeln von 97°), welche ein gelbes Pulver geben. Die Zusammensetzung der Krystalle ist $C_{24}H_{12}(NO_4)_2N_2O_4 + 4 HO$; das Krystallwasser entweicht zwischen 100 und 110°. Bei der Bildung dieser Säure werden in 2 Atomen Nitrophenessäure 2 NO_4 durch 2 Atome Amid ersetzt; aus $C_{24}H_8(NO_4)_4O_4$ wird $C_{24}H_8(NO_4)_2(NH_2)_2O_4 = C_{24}H_{12}(NO_4)_2N_2O_4$. Dinitro-Diphenaminsäure ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether; bei dem Erhitzen verliert sie zuerst ihr Krystallwasser, schmilzt dann, giebt einige farblose Blättchen und ein braunes Oel, und hinterläfst einen kohligen Rückstand. Mit Ammoniak giebt sie eine dunkelrothe Lösung, aus welcher bei dem Abdampfen das Ammoniak vollständig entweicht. Mit Kali bildet sie eine dunkelbraunrothe Lösung, aus welcher sich bei freiwilligem Verdunsten krystallinische Warzen des Kalisalzes abscheiden, $KO,C_{24}H_{11}(NO_4)_2N_2O_3$. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit essigs. Baryt rothbraune, wenig lösliche Nadeln, mit Kalksalzen nach einiger Zeit kleine Nadeln, mit essigs. Bleioxyd einen bräunlich-orangefarbenen, mit essigs. Kupferoxyd einen grüngelben, mit salpeters. Silberoxyd einen dunkel-braungelben Niederschlag; letzterer krystallisirt, wenn man heifse Lösungen anwendet, in kleinen Blättchen, für welche (bei 100° getrocknet) die Zusammensetzung $AgO, C_{24}H_{11}(NO_4)_2N_2O_3$ gefunden wurde.

A. W. Hofmann (1) hat die genauere Untersuchung einiger von dem Anilin sich ableitender Verbindungen mitgetheilt, deren Existenz er schon früher (2) angedeutet hatte.

Carbamid-Carbanilid. Chlorcyan und Anilin wirken auf einander verschieden ein, je nach der vollständigen Abwesenheit oder Anwesenheit von Wasser. Im erstern Fall bildet sich salzs. Melanilin (3), im

(1) Chem. Soc. Qu. J. II, 36; Ann. Ch. Pharm. LXX, 129; Pharm. Centr. 1849, 593. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIII, 57; LVII, 131. 265; LXVII, 156. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 659.

Carbamid-Carbanilid.

letztern Falle neben dem Melanilin *Carbamid-Carbanilid* (in andern Abhandlungen braucht Hofmann auch den Namen *Carbanilamid)*, das sich aus der Flüssigkeit, aus welcher das Melanilin durch ein Alkali ausgeschieden wurde, bei dem Abdampfen in schwach-röthlich gefärbten nadelförmigen Krystallen absetzt. Bei Behandlung des Anilins mit der wässrigen Chlorcyanlösung, die durch Einleiten von Chlorgas in Blausäure erhalten wird, bilden sich neben salzs. Anilin fast nur die nadelförmigen Krystalle von Carbamid-Carbanilid und geringe Mengen von Melanilin. Carbamid-Carbanilid bildet sich auch bei dem Vermischen einer Lösung von schwefels. oder salzs. Anilin mit cyans. Kali, wo nach einigen Stunden die ganze Flüssigkeit zu einem Gemenge der genannten Verbindung und des entstehenden Kalisalzes erstarrt, welches sich leicht durch Krystallisation trennen läfst, da die erstere in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser leicht löslich ist; es bildet sich weiter bei dem Einleiten des Dampfs von Cyansäurehydrat (wie man ihn bei der Destillation der Cyanursäure erhält) in wasserfreies Anilin, wobei die Flüssigkeit möglichst kalt gehalten und die Cyansäure nur langsam zugeführt werden mufs, da sich sonst ein secundäres, in Wasser unlösliches Zersetzungsproduct (Carbanilid) bildet. Die Zusammensetzung des Carbamid-Carbanilids ist $C_{14}H_8N_2O_2$; in den beiden letztern Bildungsweisen entsteht es durch directes Zusammentreffen der Bestandtheile ($C_{12}H_7N + HC_2NO_2 = C_{14}H_8N_2O_2$), aus Anilin durch Chlorcyan und Wasser nach dem Schema $2C_{12}H_7N + C_2NCl + 2HO = C_{12}H_7N,HCl + C_{14}H_8N_2O_2$. (Dieser Austausch von Chlor gegen Sauerstoff findet nicht statt, wenn statt Anilin Ammoniak angewendet wird; Einleiten von Chlorcyan in wässriges Ammoniak bringt keinen Harnstoff hervor.) Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether; mit verdünnten Säuren und Alkalien kann es ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden; durch siedende Kalilauge, oder leichter durch Schmelzen mit Kalihydrat, wird Ammoniak und Anilin entwickelt, während kohlens.

Carbamid-Carbanilid.

Kali zurückbleibt ($C_{14}H_8N_2O_2 + 2(HO,KO) = NH_3 + C_{12}H_7N + 2(KO,CO_2)$). Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Kälte anscheinend ohne Zersetzung gelöst, aber schon bei gelindem Erwärmen erfolgt eine rasche Kohlensäureentwicklung, und im Rückstand findet sich schwefels. Ammoniak und die von Gerhardt (1) durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf verschiedene Anilide erhaltene Sulfanilsäure ($C_{14}H_8N_2O_2 + 3(HO,SO_3) = 2CO_2 + NH_4O, SO_3 + C_{12}H_7NS_2O_6$). Die Bildung des Carbamid-Carbanilids bei der Einwirkung von Cyansäuredampf auf Anilin veranlafste Hofmann zuerst, es als einen dem Harnstoff analogen Körper zu betrachten und als *Anilin-Harnstoff* zu benennen (Harnstoff: NH_3,HC_2NO_2; Anilinharnstoff: $C_{12}H_7N, HC_2NO_2$), aber diese Betrachtungsweise bestätigte sich nicht, weil diese Verbindung sich nicht mit Säuren verbindet. (Hinsichtlich einer ebenso zusammengesetzten Substanz, welche mit Säuren Verbindungen eingeht, vergl. S. 357 f.) Hofmann betrachtet sie jetzt als das zuerst bekannt gewordene gepaarte Amid, als eine Verbindung von einfachem und gepaartem Carbamid, $NH_2,CO + C_{12}H_6N,CO$, und führt als Bestätigung dafür an, dafs in der Wärme wirklich eine Spaltung in diese näheren Bestandtheile vor sich geht, deren einer, das Carbanilid $C_{13}H_6NO$, das Hauptproduct der Zersetzung ausmacht, während das Carbamid bei der Zersetzungstemperatur weiter zerlegt wird. Wird das Carbamid-Carbanilid über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so entwickelt sich stürmisch Ammoniak, während der Rückstand zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die aus Carbanilid und Cyanursäure besteht; wird der Rückstand mit vielem Wasser ausgekocht, so löst sich darin alle Cyanursäure und nur Spuren von Carbanilid. Das Endresultat der Zersetzung durch die Wärme ist also ausgedrückt durch :

(1) J. pharm. [3] X, 1.

$$\underset{\text{Carbamid-Carbanilid}}{6\ C_{14}H_8N_2O_2} = 3\ NH_3 + \underset{\text{Carbanilid}}{6\ C_{13}H_6NO} + \underset{\text{Cyanursäure}}{H_3C_6N_3O_6}.$$

Carbamid-Nitrocarbanilid, $C_{14}H_7(NO_4)N_2O_2$, bildet sich bei der Einwirkung des Chlorcyans auf Nitranilin neben dem basischen Dinitromelanilin als ein indifferenter Körper, der sich aus der Lösung des rohen Products in siedendem Wasser bei dem Erkalten in langen gelben Nadeln abscheidet. — Eine analoge Verbindung, $C_{14}H_7JN_2O_2$, erzeugt sich neben Dijodomelanilin bei der Einwirkung des Chlorcyans auf Jodanilin, wurde indeſs nicht analysirt.

Carbamid-Nitrocarbanilid.

Carbanilid, $C_{13}H_6NO = C_{12}H_6N, CO$, löst sich nur wenig in Wasser, reichlich in Alkohol und Aether; aus der siedenden alkoholischen Lösung scheidet es sich in seideglänzenden Nadeln ab; es ist geruchlos, verbreitet aber bei dem Erwärmen einen erstickenden Geruch, schmilzt bei 205° und destillirt ohne Veränderung. Seiner Bildung durch Einleiten von Cyansäuredämpfen in Anilin bei Erwärmung wurde oben (S. 353) erwähnt. Die einfachste Art seiner Darstellung ist, chlorfreies Phosgengas (1) auf Anilin einwirken zu lassen; das Anilin erstarrt sogleich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu einem krystallinischen Gemenge von salzs. Anilin und Carbanilid ($2\ C_{12}H_7N + COCl = C_{12}H_7N, HCl + C_{12}H_6N, CO$), bei dessen Behandlung mit siedendem Wasser das Carbanilid zurückbleibt, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Mit concentrirter Schwefelsäure wird es, unter Entwicklung reiner Kohlensäure, zu Sulfanilsäure. Bei dem Sieden mit concentrirter Kalilösung oder besser bei dem Schmelzen mit Kalihydrat werden Anilin und kohlens.

Carbanilid.

(1) Hofmann beobachtete, daſs man rasch Phosgengas erhält, wenn man Kohlenoxyd durch siedendes Fünffach-Chlorantimon leitet, welches dadurch zu Dreifach-Chlorantimon wird; doch läſst sich nur schwierig alles Kohlenoxyd in Phosgengas verwandeln. Er empfiehlt auch dieses Verhalten zum qualitativen Nachweis des Kohlenoxyds in einem Gasgemenge, da der Geruch des Phosgens leicht erkannt wird.

Kali gebildet; dieselbe Zersetzung erfolgt auch, aber weniger vollkommen, bei raschem Erhitzen von feuchtem Carbanilid.

Sulfocarbanilid.

Schwefelcyanwasserstoffs. Anilin (erhalten durch Sättigen der durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefelcyanblei dargestellten Säure mit Anilin, wo es sich bei dem Abdampfen in rothen, nur allmälig erstarrenden Oeltropfen absetzt) schmilzt bei gelindem Erwärmen, und geräth bei stärkerem in eine Art Kochen, indem sich Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium stürmisch entwickeln; dann destillirt eine farblose ölige Flüssigkeit, die in dem Wasser der Vorlage zu einer halbfesten Krystallmasse erstarrt; als Rückstand bleibt ein schwach gefärbter harzartiger Rückstand (Melam oder Mellon, welches eine Anilinverbindung hartnäckig zurückhält). Das Destillat giebt bei wiederholter Destillation als übergehende Flüssigkeit zwei Schichten: als untere reinen Schwefelkohlenstoff, als obere eine Lösung von Schwefelammonium; in der Retorte bleibt eine krystallinische Verbindung, *Sulfocarbanilid*, $C_{12}H_{6}NS$ $= C_{12}H_{6}N, CS$, Carbanilid dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist (vergl. Jahresber. für 1847 u. 1848, S. 607). Die Zersetzung ist nach Hofmann:

$$\underset{\text{Schwefelcyanwasserstoffs. Anilin}}{2\,(C_{12}H_{7}N,\ HC_{2}NS_{2})} = \underset{\text{Sulfocarbanilid}}{2\,(C_{12}H_{6}N,CS)} + \underset{\text{Schwefelcyanammonium}}{NH_{4},C_{2}NS_{2}},$$

wobei das Schwefelcyanammonium bei der Zersetzungstemperatur zu Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Melam wird, welches letztere bei noch stärkerer Erhitzung Ammoniak und Mellon geben kann. Leichter wird das Sulfocarbanilid durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Anilin erhalten; eine Mischung aus beiden entwickelt bald Schwefelwasserstoff und erstarrt allmälig (bei gewöhnlicher Temperatur im Lauf einiger Wochen, auf einem Sandbad so erhitzt, dafs die verdampfende Flüssigkeit wieder zurückfliefst, während einiger Tage, besonders schnell aber bei Gegenwart von Alkohol) zu einer schuppigen Krystallmasse; wenn die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat, werden die gebildeten Krystalle von Sulfocarbanilid

durch Aufkochen vom anhängenden Schwefelkohlenstoff befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Hofmann macht darauf aufmerksam, dafs die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Anilin mit der auf Ammoniak analog ist, insofern nach Zeise eine alkoholische Lösung von Schwefelkohlenstoff unter dem Einflufs von Ammoniak zu Schwefelcyanammonium wird, und die Formel des Schwefelcyanammoniums ein Multiplum von der des Sulfocarbamids ist ($NH_4, C_2NS_2 = 2 [NH_2, CS]$).

Sulfocarbanilid.

$$C_{12}H_7N + CS_2 = C_{12}H_6N, CS + HS.$$
$$NH_3 + CS_2 = NH_2, CS + HS.$$

Das Sulfocarbanilid ist nur wenig in Wasser löslich, leicht in Alkohol und Aether; es schmeckt sehr bitter, schmilzt bei 140° und destillirt ohne Zersetzung. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken nicht darauf ein. Das Sulfocarbanilid löst sich in concentrirter Schwefelsäure; bei gelindem Erhitzen entwickeln sich Kohlensäure und schweflige Säure, und die Flüssigkeit erstarrt auf Zusatz von Wasser zu einer Krystallmasse von Sulfanilsäure ($C_{12}H_6N,CS + 2(SO_3,HO) = C_{12}H_7NS_2O_6 + CO_2 + HS$; der Schwefelwasserstoff giebt mit der Schwefelsäure schweflige Säure und Schwefel, welcher der Sulfanilsäure beigemengt bleibt). Bei dem Schmelzen des Sulfocarbanilids mit Kalihydrat destillirt reines Anilin, während kohlens. Kali und Schwefelkalium zurückbleiben ($C_{12}H_6N,CS + 2(KO,HO) = C_{12}H_7N + KS + KO, CO_2 + HO$). Wird statt festen Kalihydrats alkoholische Kalilösung angewendet, so geht das Sulfocarbanilid in Carbanilid über, welches letztere sich bei dem Erkalten der Lösung in langen Nadeln ausscheidet ($C_{12}H_6N, CS + KO = C_{12}H_6N,CO + KS$); dieselbe Umsetzung erfolgt bei dem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Sulfocarbanilid mit Quecksilberoxyd.

Carbanilamid.

Chancel (1) hat eine von ihm als *Carbanilamid* oder

(1) Compt. rend. XXVIII, 293; Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 177; J. pr. Chem. XLVII, 140; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 259; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 274.

Carbanilamid.

Anilinharnstoff (1) bezeichnete Verbindung $C_{14}H_8N_2O_2$ (also von derselben Zusammensetzung wie Hofmann's Carbamid-Carbanilid; vergl. S. 353) durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitrobenzamid erhalten. Die Einwirkung des Schwefelammoniums auf eine alkoholische Lösung von Nitrobenzamid ist oft sehr verwickelt, die auf eine kochende wässrige Lösung hingegen sehr einfach; man läfst die Mischung 24 Stunden stehen, concentrirt die von dem abgeschiedenen Schwefel abgegossene Flüssigkeit durch Eindampfen, setzt Wasser zu, filtrirt Behufs der Trennung der letzten Spuren von Schwefel, und überläfst das Filtrat der freiwilligen Verdunstung; die sich abscheidenden Krystalle werden aus Wasser umkrystallisirt. Das entstehende Carbanilamid ist im krystallisirten Zustand $C_{14}H_8N_2O_2 + 2\,HO$ (bei 100 bis 120° entweichen 2 HO); seine Bildung erklärt sich durch das Schema $C_{14}H_6(NO_4)NO_2 + 6\,HS = C_{14}H_8N_2O_2 + 4\,HO + 6\,S$. Wird dasselbe mit Kali-Kalk erhitzt, so entwickelt sich bei wenig erhöhter Temperatur die Hälfte des darin enthaltenen Stickstoffs als Ammoniak, und bei erhöhter Temperatur geht nur noch Anilin über; es sind hier zwei Perioden zu unterscheiden, in deren erster anthranils. oder carbanils. Kali (vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 607) gebildet wird ($C_{14}H_8N_2O_2 + KO, HO = NH_3 + KO, C_{14}H_6NO_3$), und in deren zweiter dieses Kalisalz unter Anilinbildung zerlegt wird ($KO, C_{14}H_6NO_3 + KO, HO = C_{12}H_7N + 2\,[KO, CO_2]$). Mit concentrirter Schwefelsäure geht dieselbe Zersetzung, wie oben S. 354 für Carbamid-Carbanilid angegeben (Bildung von Kohlensäure, Sulfanilsäure und schwefels. Ammoniak), vor sich. Chancel betrachtet das Carbanilamid als den wahren Anilinharnstoff. In Beziehung auf Hofmann's frühere Mittheilung (vergl. S. 353 u. 354) über die Bildung einer solchen Verbindung bei Mischung von schwefels. Anilin mit

(1) In den Ann. Ch. Pharm. LXXII, 276 wird für diese Verbindung die Bezeichnung *Anilaminharnstoff* vorgeschlagen.

cyans. Kali giebt Chancel an, dafs sich hier nur cyans. Anilin bilde; werde dieses mit wässrigem Kali erhitzt, so scheide sich schon vor dem Sieden alles Anilin ab und erst dann beginne die Entwicklung von Ammoniak. — Das Carbanilamid ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether; die alkoholische Lösung färbt sich rasch roth und scheint sich zu zersetzen. Das krystallisirte Carbanilamid schmilzt bei 72°, das entwässerte erst über 100° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Zurücklassung eines kohligen Rückstands. Das Carbanilamid verbindet sich mit Säuren. Das salpeters. Salz ist wenig löslich in Wasser und setzt sich in krystallinischen Krusten oder warzenförmig gruppirten Prismen ab; es ist $C_{14}H_8N_2O_2$, HO, NO_5. Werden kochende, nicht allzusehr verdünnte Lösungen von Carbanilamid und salpeters. Silberoxyd gemischt, so krystallirt bei dem Erkalten eine Verbindung $C_{14}H_8N_2O_2$, AgO, NO_5 in Nadeln heraus, die sich am Lichte färben. Salzs. Carbanilamid, $C_{14}H_8N_2O_2$, HCl, krystallisirt aus seiner wässrigen Lösung in kleinen Nadeln. Wird zu der Lösung des Carbanilamids in kochendem Wasser überschüssige Salzsäure und dann Platinchlorid gesetzt, so krystallisiren bei dem Erkalten lange orangefarbene Prismen heraus, $C_{14}H_8N_2O_2$, HCl + $PtCl_2$.

Carbanil-amid.

In Beziehung auf die Bildung von Carbanilsäure aus Carbanilamid hat Chancel später noch Folgendes angegeben (1). Wird das letztere mit concentrirter Aetzkalilösung bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung gekocht, und dann überschüssige Essigsäure zugesetzt, so bildet sich (wenn die Flüssigkeit nicht allzu concentrirt war) kein Niederschlag, und die Carbanilsäure scheidet sich bei dem Erkalten in orangegelben Krystallen, $C_{14}H_7NO_4$, ab. Sie ist als zweifach-kohlens. Anilin — 2 At. Wasser ($C_{12}H_7N$, 2 HO, 2 CO_2 = $C_{14}H_7NO_4$ + 2 HO) zu betrachten; ihre Verbindungen mit Alkalien und Erden zerfallen bei dem Erhitzen mit Kali

Carbanil-säure.

(1) Compt. rend. XXVIII, 422; Pharm. Centr. 1849, 332.

Carbanilsäure.

oder Baryt in kohlens. Salz und Anilin; die Säure selbst mit Platinschwamm rasch erhitzt spaltet sich in Kohlensäure und Anilin; durch Schwefelsäure wird sie zu Sulfanilsäure. Das carbanils. Silberoxyd, AgO, $C_{14}H_6NO_3$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem Wasser ziemlich löslich, und krystallisirt bei dem Erkalten dieser Lösung in verlängerten Blättchen, welche 100° ohne Zersetzung vertragen. Chancel betrachtet die so erhaltene Carbanilsäure als identisch sowohl mit Fritzsche's Anthranilsäure als mit Zinin's Benzaminsäure.

Zersetzungen d. Cyananilin.

In weiteren Untersuchungen über die Einwirkung von Säuren und Basen auf Cyananilin $C_{14}H_7N_2$ (1) fand Hofmann Folgendes (2). Cyananilin löst sich leicht in verdünnter Salzsäure; mit concentrirter Salzsäure übergossen verwandelt es sich in salzs. Salz, welches in solcher Säure unlöslich ist; durch Zusatz von rauchender Salzsäure zu einer frisch bereiteten Lösung von Cyananilin in verdünnter Salzsäure wird das salzs. Salz als schuppig-krystallinischer Niederschlag ausgeschieden; bei dem Abdampfen der Lösung von Cyananilin in verdünnter Salzsäure entsteht ein krystallinischer Absatz, welcher kaum eine Spur von Cyananilin enthält. Dieser krystallinische Absatz giebt an kaltes Wasser Chlorammonium und salzs. Anilin ab (Oxalsäure und Ameisensäure sind in der so entstehenden Lösung nicht enthalten); wird der Rückstand mit siedendem Wasser behandelt, so läfst dieses Oxanilid $C_{14}H_6NO_2$ zurück, und bildet eine Lösung, deren Verdampfungsrückstand durch siedenden Alkohol in darin unlösliches Oxamid und in eine Substanz zerlegt wird, welche aus der alkoholischen Lösung bei dem Erkalten oder Concentriren sich in weifsen, haarartigen, seidenglänzenden Flocken absetzt. Letztere sind in Aether löslich, ohne Zersetzung flüchtig, und

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 658. — (2) Chem. Soc. Qu. J. II, 300; Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 180; Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 429; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 268; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 67.

haben (mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt) die Zusammensetzung $C_{16}H_8N_2O_4 = C_{12}H_6N, C_2O_2 + NH_2, C_2O_2$. Hofmann bezeichnet diese Verbindung als *Oxamid* oder *Oxanilid-Oxamid;* sie ist dem Seite 353 erwähnten Carbamid-Carbanilid entsprechend zusammengesetzt. Oxanilamid löst sich in concentrirter Kalilösung, die Lösung trübt sich jedoch bald, unter Bildung von oxals. Kali, Anilin und Ammoniak ($C_{16}H_8N_2O_4$ + 2 (HO,KO) = 2 (KO,C_2O_3) + $C_{12}H_7N + NH_3$). Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht auf Oxanilamid; concentrirte Schwefelsäure entwickelt damit gleiche Volume Kohlensäure und Kohlenoxyd, unter Zurücklassung von Sulfanilsäure und schwefels. Ammoniak ($C_{16}H_8N_2O_4$ + 3 (SO_3,HO) = 2 CO_2 + 2 CO + $C_{12}H_7NS_2O_6$ + NH_4O, SO_3). In 1 At. Cyananilin ($C_{14}H_7N_2$) + 2 HO + HCl sind sowohl die Elemente von 1 At. Chlorammonium und 1 At. Oxanilid, als auch von 1 At. salzs. Anilin und 1 At. Oxamid enthalten. Oxanilid, Oxamid und Oxanilamid (Oxanilid-Oxamid) werden bei der Zersetzung des Cyananilins durch Salzsäure nahezu in gleicher Menge erhalten; eine Spaltung des Oxanilamids in Oxanilid und Oxamid gelang weder durch verdünnte Säuren oder Alkalien, noch durch anhaltendes Kochen. — Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf das Cyananilin in ganz entsprechender Weise, wie Salzsäure, ein. Hofmann hebt hervor, dafs die Zersetzung des Cyananilins durch Säuren die Formel, welche er für die Zusammensetzung jener Verbindung aufgestellt, unzweideutig bestätige. — In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Cyananilin mit violetter Farbe; bei gelindem Erwärmen entwickelt die Flüssigkeit gleiche Volume Kohlensäure und Kohlenoxyd (bei zu starkem Erwärmen wird weniger Kohlenoxyd, hingegen schweflige Säure entwickelt); bei dem Erkalten erstarrt der Rückstand zu einer Krystallmasse, welche Sulfanilsäure und schwefels. Ammoniak enthält. Brom greift das Cyananilin heftig an; das erste Einwirkungsproduct ist wahrscheinlich Tribromocyananilin, aber unter dem Ein-

Oxanilamid o. Oxanilid-Oxamid.

flufs der dabei entstehenden Bromwasserstoffsäure wird dasselbe zersetzt, und es bildet sich Tribromanilin, welches, namentlich wenn Alkohol zugegen ist, bei dem Erkalten der Flüssigkeit in schönen Nadeln auskrystallisirt. — Mit wässriger oder alkoholischer Kalilösung kann Cyananilin lange gekocht werden, ohne Veränderung zu erleiden. Bei dem Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Anilin und Ammoniak; im Rückstand ist keine Oxalsäure, da letztere bei der hohen Zersetzungstemperatur unter Wasserstoffentwicklung (welche nachgewiesen wurde) zu Kohlensäure wird ($C_{14}H_7N_2$ + 2 (HO,KO) + 2 HO = $C_{12}H_7N$ + NH_3 + 2 (KO,CO_2) + H).

Melanoximid o. Oxamelanil.

Fernere Untersuchungen Hofmann's (1) betreffen Zersetzungen des Dicyanomelanilins $C_{30}H_{13}N_5$ (2). Dieses hat noch, aber nur schwache, basische Eigenschaften; krystallisirte Salze desselben konnten nicht dargestellt werden; es löst sich leicht in Säuren, und wird durch Kali oder Ammoniak aus der frisch bereiteten Lösung wieder unverändert abgeschieden, aber kurze Zeit nach der Bereitung der Lösung tritt Zersetzung ein und in der Flüssigkeit ist dann kein Dicyanomelanilin mehr enthalten. In Salzsäure von gewöhnlicher Stärke löst sich Dicyanomelanilin zu einer klaren, schwach-gelblichen Flüssigkeit; schon nach wenigen Minuten trübt sich diese, und ein gelblicher Niederschlag scheidet sich ab, während Chlorammonium gelöst bleibt. Der gelbliche Niederschlag ist kaum in Wasser, wenig in siedendem Alkohol löslich, aus welch letzterer Lösung er sich in krystallinischen Krusten abscheidet; bei 100° getrocknet hat er die Zusammensetzung $C_{30}H_{11}N_3O_4$, wonach sich seine Bildung einfach erklärt ($C_{30}H_{13}N_5$ + 4 HO + 2 HCl = $C_{30}H_{11}N_3O_4$

(1) Chem. Soc. Qu. J. II, 307; Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 1; Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 434; im Ausz. Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 70; theilweise Compt. rend. XXVIII, 543; Instit. 1849, 129; J. pharm. [3] XV, 397. — (2) Vergl. über dieses Jahresber. für 1847 u. 1848, 663.

Melanoximid o. Oxamelanil.

$+ 2 NH_4Cl$; die Menge des bei Zersetzung von Dicyanomelanilin durch Salzsäure sich bildenden Chlorammoniums wurde ganz so gefunden, wie es dieses Schema verlangt). Diese Zusammensetzung läfst sich betrachten als zweifach-oxals. Melanilin — 4 At. Wasser ($C_{26}H_{13}N_3, 2 HO, 2 C_2O_3 - 4 HO = C_{30}H_{11}N_3O_4$), als eine den Imiden oder Anilen analoge Verbindung, und Hofmann schlägt in dieser Beziehung dafür die Bezeichnung *Melanoximid* oder *Oxamelanil* vor. Die Zersetzung dieser Verbindung bestätigt diese Anschauungsweise; wird die alkoholische Lösung des Melanoximids mit Ammoniak oder Kali versetzt, so scheidet sich krystallinisches Melanilin ab, während die Mutterlauge beträchtlich viel Oxalsäure enthält; bei dem Kochen einer Lösung des Melanoximids in starker Salzsäure bildet sich gleichfalls Melanilin und Oxalsäure, aufserdem aber auch noch ein nicht näher untersuchter, bei dem Abkühlen der Flüssigkeit in langen Nadeln krystallisirender Körper. Eine Lösung von Melanoximid in verdünntem Alkohol giebt, namentlich bei Zusatz einiger Tropfen Ammoniak, mit salpeters. Silberoxyd einen gelblichen Niederschlag, welcher indefs nicht constant zusammengesetzt gefunden wurde. — Hofmann versuchte ohne Erfolg, das Melanoximid direct durch Erhitzen von zweifach-oxals. Melanilin (1) darzustellen; hierbei entwickelt sich Kohlenoxyd und Kohlensäure, gegen das Ende der Operation sublimirt Carbanilid, und eine zähe, nach dem Erkalten harzartige Masse bleibt zurück; das sich entwickelnde Gas hat in hohem Grade einen von Hofmann bei diesen Untersuchungen oft beobachteten eigenthümlichen cyanartigen Geruch, ohne dafs sich indefs der ihn verursachende Körper condensiren liefs. Der letztere wurde jedoch durch trockne Destillation des Melanoximids erhalten; dieses schmilzt und entwickelt reichlich Gas, vorzugsweise Kohlenoxyd mit

Anilocyansäure.

(1) Vergl. über dieses Salz Jahresbericht f. 1847 u. 1848, 660.

Anilocyansäure.

wenig Kohlensäure, mit welchem eine gelbliche Flüssigkeit übergeht, die äufserst heftig (zugleich nach Anilin, Cyan und Blausäure), zu Thränen reizend und erstickend riecht, so dafs man das sich entwickelnde Gas auffangen mufs; gegen das Ende der Destillation bildet sich auch ein Sublimat strahlenförmiger Krystalle (Carbanilid), während ein schwach gefärbter harzartiger Rückstand bleibt. Die überdestillirende Flüssigkeit (welche bei Gegenwart von Wasser zersetzt wird, wefshalb vollkommen trockne Gefäfse anzuwenden sind und sie sich bei Erhitzung von zweifach-oxals. Melanilin nicht bilden kann) beträgt etwa 10 pC. des angewandten Melanoximids. Sie kann von dem beigemischten Carbanilid nicht durch fractionirte Destillation getrennt werden; durch starkes Abkühlen und Abfiltriren der Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen und Rectificiren der ersteren erhält man sie rein. Sie ist dann farblos, leicht beweglich, schwerer als Wasser, das Licht stark brechend, intensiv riechend, bei 178 bis 180° siedend, von der Zusammensetzung $C_{14}H_5NO_2$. Hofmann bezeichnet diese Verbindung als *Anilocyansäure*, da ihre Formel sich von der des Anilins um dieselbe Differenz unterscheidet, wie die der Cyansäure (C_2HNO_2) von der des Ammoniaks. Die Zersetzungen der Anilocyansäure sind in der That denen der Cyansäure ganz entsprechend; 1) wie die Cyansäure unter dem Einflufs von Säuren und Basen Ammoniak und Kohlensäure bildet, wird die Anilocyansäure durch Kali oder Salzsäure zu Anilin und Kohlensäure (durch concentrirte Schwefelsäure wird sie zu Sulfanilsäure); 2) wie Cyansäure durch Aufnahme von Wasser zu Harnstoff und Kohlensäure wird, bildet die Anilocyansäure mit Wasser, rascher bei erhöhter Temperatur, Carbanilid $C_{13}H_6NO$ und Kohlensäure; 3) Cyansäure giebt mit Anilin Carbamid-Carbanilid ($CH_2NO + C_{13}H_6NO = C_{14}H_8N_2O_2$; vergl. S. 353), Anilocyansäure giebt damit Carbanilid; 4) Cyansäure giebt mit Ammoniak Harnstoff, Anilocyansäure bei dem Erhitzen mit Ammoniak Carbamid-Carbanilid. Fol-

gende Zusammenstellung erläutert diese entsprechenden Zersetzungen der Cyansäure und Anilocyansäure:

Anilocyansäure.

1) $C_2HNO_2 + 2\ HO = H_3N + 2\ CO_2$;
$C_{14}H_5NO_2 + 2\ HO = C_{12}H_7N + 2\ CO_2$.
2) $2\ C_2HNO_2 + 2\ HO = C_2H_4N_2O_2 + 2\ CO_2$;
$2\ C_{14}H_5NO_2 + 2\ HO = 2\ C_{13}H_6NO + 2\ CO_2$.
3) $C_2HNO_2 + C_{12}H_7N = CH_2NO + C_{13}H_6NO = C_{14}H_8N_2O_2$;
$C_{14}H_5NO_2 + C_{12}H_7N = C_{13}H_6NO + C_{13}H_6NO$.
4) $C_2HNO_2 + H_3N = C_2H_4N_2O_2$;
$C_{14}H_5NO_2 + H_3N = C_{14}H_8N_2O_2$.

Die Anilocyansäure löst sich in den Alkoholarten mit Wärmeentwicklung auf; aus der Lösung scheiden sich bald schöne Krystalle ab, welche die Elemente von 1 At. Anilocyansäure und 1 At. der Alkoholart enthalten, und hiernach dem durch Einwirkung der Cyansäure auf Alkohol entstehenden allophans. Aethyloxyd analog sind.

Zur Aufklärung der Zersetzung des Melanoximids durch Hitze, wobei sich die Anilocyansäure bildet, untersuchte Hofmann auch die Wirkung der Hitze auf Melanilin. Dieses wird bei 100° nicht verändert, schmilzt zwischen 120 und 130°, und zersetzt sich bei Erwärmung bis 170° etwa. Hierbei geht Anilin über, später (auch wenn die Temperatur nicht höher steigt) auch Ammoniak, letzteres reichlicher bei verstärkter Hitze; der Rückstand ist durchsichtig, gelblich, harzartig, unlöslich in Wasser, schwierig zu einer trüben Flüssigkeit löslich in Alkohol. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt (der Stickstoff wurde nicht bestimmt) eines Rückstands, bei dessen Bereitung sich nur wenig Ammoniak entwickelt hatte, entsprach der Formel $C_{54}H_{25}N_7$, d. i. 3 At. Anilin mit 1 Atom der Verbindung $C_{18}H_4N_4$, welche in der Anilinreihe dem Mellon entspricht. — 1 At. dieser Verbindung $C_{18}H_4N_4$ mit den Elementen von 2 At. Anilin (2 $C_{12}H_7N$) und 1 At. Anilocyansäure ($C_{14}H_5NO_2$) nimmt nun Hofmann in dem Rückstand von der trocknen Destillation des Melanoximids an, welcher Rückstand in seiner Zusammensetzung

Anilocyansäure.

der Formel $C_{56}H_{23}N_7O_2$ nahe entsprach; der Vorgang bei dieser Zersetzung ist nach ihm:

$$\underset{\text{Melanoximid}}{3\ C_{30}H_{11}N_3O_4} = 6\ CO + \underset{\text{Anilocyansäure}}{2\ C_{14}H_5NO_2} + \underset{\text{Rückstand}}{C_{56}H_{23}N_7O_2},$$

abgesehen von den secundären Zersetzungsproducten wie Kohlensäure und Carbanilid, deren Bildung Hofmann gleichfalls bespricht.

Hofmann macht noch darauf aufmerksam, daſs die Anilocyansäure sich auch als cyans. Phenyloxyd betrachten lasse, $C_{14}H_5NO_2 = C_{12}H_5O, C_2NO$; doch bildet sie sich nicht bei der Destillation eines Gemisches von cyans. Kali mit phenylschwefels. Baryt. Er bespricht endlich die Analogie zwischen der Anilocyansäure und dem cyans. Aethyloxyd (1), insofern die Zersetzungen beider durch Kali, Ammoniak und Wasser sich entsprechend sind.

Nichtexistenz der den Nitrylen correspondirenden Anilinverbindungen.

Aus den einfach-sauren Ammoniumoxydsalzen entstehen durch Austritt von 2 At. Wasser die *Amide*, von 4 At. Wasser die *Nitryle;* aus den zweifach-sauren Ammoniumoxydsalzen durch Austritt von 2 At. Wasser die *Aminsäuren*, von 4 At. Wasser die *Imide*. Aus den Anilinsalzen entstehen in gleicher Weise die den Amiden entsprechenden *Anilide*, die den Aminsäuren entsprechenden *Anilsäuren*, und die den Imiden entsprechenden *Anile*; dem Nitrylen entsprechende Verbindungen aus der Anilinreihe sind noch nicht dargestellt worden. In einer Untersuchung über die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure u. a. auf Anilinsalze und Anilide fand Hofmann (2), daſs diese letzteren Verbindungen nicht darstellbar sind. Oxals. Anilin wird bei der trocknen Destillation unter Verlust von 2 HO zu Oxalanilid ($C_{14}H_6NO_2$), aber aus diesem lassen sich weitere 2 HO nicht zum Austritte bringen. Oxanilid verflüchtigt sich bei dem Erhitzen für sich unzersetzt, oder unter Bil-

(1) Vergl. über dieses Jahresber. f. 1847 u. 1848, 691. — (2) Chem. Soc. Qu. J. II, 331; Ann. Ch. Pharm. LXXIV, 33; Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 448; J. pharm. [3] XVII, 67; im Ausz. Compt. rend. XXIX, 786; Instit. 1849, 410.

dung von sehr wenig Anilocyansäure ($C_{14}H_5NO_2$); bei dem Erhitzen mit wasserfreiem Baryt wird vorzugsweise Anilin entwickelt; bei dem Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure oder Chlorzink tritt unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd Verkohlung ein. Ebenso wenig gelang die Darstellung der dem Benzonitryl entsprechenden Verbindung aus benzoës. Anilin. Hofmann bemerkt, dafs nach der von ihm früher (1) angenommenen Berzelius'-schen Theorie, die organischen Basen seien gepaarte Ammoniakverbindungen, es sich nicht einsehen läfst, wefshalb man die den Nitrylen entsprechenden Verbindungen aus den Anilinsalzen nicht darstellen kann; dafs der Grund aber klar wird, wenn man die von Liebig aufgestellte Ansicht annimmt, die organischen Basen seien Amidverbindungen. Schreibt man dieser letztern gemäfs die Formeln des einfach- und des zweifach-oxals. Anilins

Nichtexistenz der den Nitrylen correspondirenden Anilinverbindungen.

$(C_{12}H_5)\,H_2N,\ HO,\ C_2O_3$ und $(C_{12}H_5)\,H_2N,\ HO,\ C_2O_3,\ HO,\ C_2O_3,$

so sieht man, dafs aus dem letzteren 2 HO oder 4 HO, aus dem ersteren aber nur 2 HO ohne Zersetzung des Atomencomplexes $C_{12}H_5$ abgeschieden werden können, und dafs bei Abscheidung von 4 HO aus dem ersteren der Complex $C_{12}H_5$ zersetzt werden mufs, und das Zersetzungsproduct der Anilinreihe nicht mehr angehört.

Phenide.

Als in ähnlicher Art entstehend, wie die Aether, Amide oder Anilide, betrachten Laurent und Gerhardt (2) eine Klasse von Körpern, welche sie als *Phenide* bezeichnen, und bei deren Bildung die Phenylsäure (Phenol, Phensäure, $C_{12}H_6O_2$) sich eben so verhalte, wie bei der Bildung der vorerwähnten Verbindungen der Alkohol, das Ammoniak oder das Anilin. — Chlorbenzoyl und Phenylsäure wirken in der Kälte nicht auf einander ein, aber bei schwacher Erwärmung entwickelt sich Salzsäure; man unterhält die

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 668. — (2) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 429; im Ausz. Compt. rend. XXVIII, 170; Arch. ph. nat. X, 232; Pharm. Centr. 1849, 314.

Phenide. Wärme und setzt Chlorbenzoyl zu, so lange man eine Einwirkung beobachtet; das Product erstarrt dann sich selbst überlassen zu einer krystallinischen Masse, welche man mit einer Mischung aus Alkohol und Aether behandelt, die bei dem freiwilligen Verdunsten Nadeln von *Benzophenid* giebt. (Gewöhnlich setzt sich zuerst eine kleine Menge eines ölartigen Körpers ab, welcher benzoës. Aethyloxyd zu sein und von der Einwirkung des Alkohols auf das überschüssige Chlorbenzoyl herzurühren scheint.) Das Benzophenid krystallisirt in zugespitzten farblosen Prismen von etwa 80°, schmilzt bei 66°, kocht bei höherer Temperatur und scheint unverändert überzudestilliren; seine Zusammensetzung ist $C_{26}H_{10}O_4$, seine Bildung erklärt sich durch das Schema $C_{14}H_5O_2Cl + C_{12}H_6O_2 = C_{26}H_{10}O_4 + ClH$. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und leichtlöslich in Aether; es ist unlöslich in kochenden wässrigen Alkalien, aber bei dem Erhitzen mit festem Kalihydrat verbindet es sich damit, und aus dem in Wasser gelösten Product scheiden Säuren Phenylsäure und Benzoësäure ab; auch durch concentrirte Schwefelsäure wird es unter Bildung von Phenylsäure und Benzoësäure zerlegt; kochende Salzsäure oder Salpetersäure scheinen auf es nicht einzuwirken, obgleich es durch letztere gelb gefärbt wird; Brom wirkt auf es ein, unter Entwicklung von Salzsäure und Bildung von leicht schmelzbaren, nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol oder Aether löslichen Nadeln, deren Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_{26}H_{8\frac{1}{2}}Br_{1\frac{1}{2}}O_4$ gefunden wurde, in welchen indefs noch unzersetztes Benzophenid enthalten sein konnte. — Wird Nitrophenessäure ($C_{12}H_4(NO_4)_2\ O_2$) mit Chlorbenzoyl innig gemengt, gelinde erwärmt so lange sich Salzsäure entwickelt (aber nicht zu lange), aus dem Product durch kochende verdünnte Ammoniakflüssigkeit die nicht zersetzte Säure ausgezogen, der Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man das *Dinitro-Benzophenid*,

Phenide.

$C_{26}H_8(NO_4)_2O_4$; es krystallisirt in gelben rhombischen Blättchen, ist unlöslich in Wasser und ziemlich löslich in heifsem Aether. — *Trinitro-Benzophenid*, $C_{26}H_7(NO_4)_3O_4$, erhält man in gleicher Weise bei Anwendung von Pikrinsäure ($C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$); das Product der Einwirkung von Chlorbenzoyl wird mit kaltem Alkohol behandelt, bis dieser fast farblos abfliefst, und der Rückstand aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Das Trinitro-Benzophenid scheidet sich dann in goldgelben rhombischen Blättchen ab, welche in der Hitze schmelzen, und stärker erhitzt verpuffen. Bei dem Kochen mit Ammoniak färbt es sich gelb, bleibt aber zum gröfsten Theile unzersetzt; bei dem Kochen mit wässrigem Kali bildet sich eine dunkle rothgelbe Lösung, aus welcher Säuren krystallinische Flocken niederschlagen. — Wird Phosphorchlorid (PCl_5) mit Phenylsäure zusammengebracht, so entwickelt sich sogleich Chlorwasserstoff und Phosphoroxychlorid; es bildet sich eine dicke, beinahe geruchlose Flüssigkeit, welche nur bei hoher Temperatur destillirt und sich dabei grofsentheils zersetzt. Laurent und Gerhardt glauben, dafs das eigentliche Product der Einwirkung, welches sie indefs nicht rein erhalten konnten, *Chlorhydrophenid*, $C_{12}H_5Cl$, sei, welches zu der Phenylsäure in derselben Beziehung stehe, wie Chloräthyl zum Alkohol; es löst sich nicht in kaltem wässrigem Kali, wird indefs allmälig durch dasselbe (auch durch reines Wasser) zu Phenylsäure, was bei dem Erwärmen rasch eintritt. — Nitrophenessäure scheint durch Einwirkung von Phosphorchlorid eine ähnliche Verbindung zu bilden, in welcher 2 H durch 2 NO_4 ersetzt sind. — Die von Laurent (1) entdeckte Phenylschwefelsäure stehe zu der Phenylsäure in derselben Beziehung, wie die Aetherschwefelsäure zu dem Alkohol.

(1) Ann. ch. phys. [3] III, 195; Berzelius' Jahresber. XXII, 515.

Organische Basen.

Laurent und Gerhardt (1) suchen an einer Reihe von Beispielen darzuthun, dafs ihre Ansicht über die Theilbarkeit der Formeln organischer Verbindungen auch bei den organischen Basen durchzuführen sei. In einigen Fällen, wie beim Chinin, Cinchonin und Cyananilin, wären nach ihnen die Formeln, damit sie die Bedingungen der Theilbarkeit erfüllen, zu verdoppeln, und die Salze derselben, die man bisher für neutrale gehalten hat, wären saure Salze. Es wäre demnach die Existenz nicht nur von Verbindungen mit 1 Aeq. der Base auf 2 Aeq. Salz- oder Salpetersäure, sondern auch von solchen, die auf 1 Aeq. Basis 2 Aeq. Platinchlorid enthalten, anzunehmen. Wir müssen in Betreff der Einzelnheiten auf die Abhandlung verweisen.

Chinin.

Th. Wertheim (2) nimmt, nach einer vorläufigen Mittheilung an die Wiener Academie, für das Chinin die Liebig'sche Formel $C_{20}H_{12}NO_2$ als den wahren Ausdruck seiner Zusammensetzung an. Sie wurde festgestellt durch die Analyse des schwefelblaus. Chinins, $C_{20}H_{12}NO_2, CyS_2H$; einer Doppelverbindung von blaus. Chinin mit Platincyanür, $C_{20}H_{12}NO_2,CyH,PtCy+HO$; einer andern von salzs. Chinin mit Platincyanid, $C_{20}H_{12}NO_2$, HCl, $PtCy_2$; einer dritten von schwefelblaus. Chinin mit Cyanquecksilber, $2\,(C_{20}H_{12}NO_2, CyS_2H)+HgCy$; und einer vierten ähnlichen mit Quecksilberchlorid, $3\,(C_{20}H_{12}NO_2, CyS_2H) + 4\,HgCl$. Er fand, dafs bei der Zersetzung des Chinins durch Kalihydrat, die bei 180 bis 190° erfolgt, Ameisensäure erzeugt wird, welche mit dem Kali verbunden bleibt, während Chinolin überdestillirt. Er ist hiernach geneigt, das Chinin als eine gepaarte Verbindung zu betrachten von Methyloxydhydrat oder einem damit isomeren Körper, $C_2H_4O_2$, und Chinolin, $C_{18}H_8N$, oder als eine Verbindung von dem Kohlenwasserstoff C_2H_2 mit Chinolin, $C_{18}H_8N$, und 2 Aeq. Wasser. Es ist hier zu bemerken, dafs das Chinolin nach Laurent (3) 1 Aeq. Wasserstoff weniger enthält, als nach obiger Formel.

(2) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 160. — (2) Wien. Acad. Ber. 1849, Nov. u. Dec., 263; Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 210. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 666.

Chinin.

J. Bödeker d. j. (1) erhielt das überchlorsaure Chinin, durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Chinin und überchlorsaurem Baryt und Verdunsten der Lösung, in Krystallen, die nach Dauber's (2) Bestimmung rhombische Pyramiden mit den Endflächen 0 P sind (P : P in dem basischen Hauptschnitt = 149°46′, in dem makrodiagonalen = 80°30′, in dem brachydiagonalen = 107°32′; Verhältnifs der Hauptaxe zur Brachydiagonale zur Makrodiagonale = 1 : 0,3417 : 0,4411). — Die alkoholische Lösung des Salzes zeigt den schönsten Dichroismus von blau und gelb. Es schmilzt über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu einer spröden Masse, mit Wasser erwärmt zu öligen Tropfen, die sich nach und nach lösen. Das Salz ist nach Bödeker's Analyse $=C_{19}H_{11}NO_2,HO,Cl_2O_7 + 7\,HO$. Den Krystallwassergehalt (berechn. 19,7, gef. 18,6 pC.) verliert es bis 160° vollständig, indem es vorher schmilzt; über 160° erhitzt erfolgt heftige Explosion; bei etwa 100° verliert das Salz nur 5 At. Wasser. Bei einer gewissen Concentration setzt die Lösung des überchlorsauren Chinins glänzende regelmäfsige rhombische Tafeln ab, welche denselben Dichroismus wie das erstere Salz zeigen, aber nur 2 At. (gef. 6,5, berechn. 6,3 pC.) Krystallwasser enthalten und für sich erst bei 210° schmelzen.

J. van Heijningen (3) hat bei der Untersuchung einer im holländischen Handel vorkommenden Chinoidinsorte eine organische Base entdeckt, die sich von dem gewöhnlichen Chinin, abgesehen von der Krystallform, hauptsächlich durch einen andern Wassergehalt, als Hydrat wie in den Salzen, unterscheidet. Er nennt diese Base *β Chinin*; das von ihm untersuchte Chinoidin enthielt 50 bis 60 pC. davon, neben 3 pC. Chinin und 6 bis 8 pC. Cinchonin. Zu

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 60; Pharm. Centr. 1849, 809. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 65. — (3) Scheik. Onderzoek. V, 4. Stuk, 233; Pharm. Centr. 1849, 465. 472; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 302; Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 367; Repert. Pharm. [3] IV, 88; Chem. Gaz. 1849, 319. 325; J. pharm. [3] XVI, 280. 446.

Chinin. ihrer Darstellung zieht man das Chinoidin am besten mit Aether aus, löst nach dem Verdunsten des Aethers den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure, und fällt die mittelst Thierkohle entfärbte Flüssigkeit mit Ammoniak. Die abgeschiedenene Base wird, nach dem Auswaschen, in Aether gelöst, dem man $\frac{1}{10}$ seines Volums Alkohol von 90 pC. zusetzt, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wo sich Krystalle des *β* Chinins in grofser Menge absetzen. Durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man sie rein. Vom gewöhnlichen Chinin (welches v. H. mit *α* Chinin bezeichnet) trennt man das *β* Chinin, indem man die wässrige Lösung ihrer schwefels. Salze mit Ammoniak fällt, den ausgewaschenen Niederschlag in Alkohol von 90 pC. auflöst und die Lösung der langsamen Verdunstung überläfst, wo das *β* Chinin herauskrystallisirt, während das *α* Chinin in Lösung bleibt.

Das *β* Chinin schiefst aus seiner ätherischen oder alkoholischen Auflösung in grofsen monoklinometrischen Säulen an, die an der Luft undurchsichtig werden, ohne zu zerfallen. Es schmilzt bei 160° und löst sich bei 8° in 1500 Th. Wasser, 45 Th. absolutem Alkohol und 90 Th. Aether, in der Siedhitze dagegen in 3,7 Th. Alkohol und 750 Th. Wasser. Die wässrige Auflösung reagirt schwach alkalisch; durch Jodtinctur wird sie braun, durch concentrirte Kalilauge milchicht getrübt; Gerbsäure erzeugt einen weifsen Niederschlag. Die wasserfreie Base ist zusammengesetzt wie das gewöhnliche *α* Chinin, für welches van Heijningen die Formel $C_{20}H_{12}NO_2$ beibehält, er fand 74,08 pC. Kohlenstoff, 7,44 Wasserstoff und 8,55 Stickstoff. Das Hydrat der Base enthält 2 At. (gef. 10,8, ber. 10,0 pC.) Wasser, die es bei 110° bis 130° verliert. Das Hydrat des *α* Chinins enthält 3 At. = 14,3 pC. Wasser.

Das *β* Chinin bildet mit Säuren neutrale und basische Salze von stark bitterem Geschmack; einige derselben, wie das weins., oxals. und essigs. Salz, sind löslicher als die entsprechenden Salze des gewöhnlichen Chinins; das sal-

Chinin.

peters. und das salzs. Salz sind dagegen schwieriger löslich. Das *basisch-salzs. β Chinin*, 2 $C_{20}H_{12}NO_2$, HCl + 2 HO, schiefst in durchsichtigen weifsen Krystallen an, ist in Alkohol und Wasser löslich, und enthält 1 Aeq. Wasser weniger als das entsprechende α Chininsalz; es verliert bei 120° 4,79 (ber. 4,9) pC. Wasser. Das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{12}NO_2$, HCl,$PtCl_2$ + 2 HO, hat die Zusammensetzung des α Chininplatinchlorids. 100 Th. getrocknetes β Chinin nehmen 22,5 Th. salzs. Gas auf und bilden aus Wasser krystallisirbares neutrales Salz. — *Basisch-schwefels. β Chinin*, 2$C_{20}H_{12}NO_2$,SO_3,6HO (1), sieht dem gewöhnlichen Salz sehr ähnlich, löst sich bei 10° in 32 Th. absolutem Alkohol und in 350 Th. Wasser, während das gewöhnliche 740 Th. bedarf und 7 At. Wasser enthält. — Das *salpeters. β Chinin* schiefst leicht in grofsen, platten, glasglänzenden Krystallen an; das *oxals. β Chinin*, $C_{20}H_{12}NO_2$,C_2O_3+HO, bildet perlmutterglänzende leichtlösliche Krystalle; das *essigs. β Chinin* krystallisirt schwierig. — Das β Chinin soll ebenso wirksam bei intermittirenden Fiebern sein, als das gewöhnliche Chinin.

Van Heijningen ist der Ansicht, das amorphe Chinin existire nicht und sei nur sein β Chinin, dessen Krystallisation durch einen an der Luft braun werdenden Körper verhindert werde. Winckler (2) konnte jedoch, bei Befolgung der von van Heijningen angegebenen Methode zur Gewinnung des β Chinins, weder aus dem von ihm früher bereiteten amorphen schwefels. Chinin noch aus einer, von dem Chininfabrikanten Zimmer erhaltenen, Mutterlauge von der Bereitung des schwefels. Chinins aus ächter China regia eine dem β Chinin ähnliche krystallisirbare Base erhalten. Das im Handel vorkommende Chinoidin ist demnach hinsichtlich der Natur wie der Menge der darin vorhandenen Basen verschieden, und diese Verschiedenheit ist abhängig

(1) In Ann. Ch. Pharm. LXXII, 304 wird hervorgehoben, dafs die Formel dieses Salzes wohl richtiger, und der Analyse entsprechend, zu 2 $C_{20}H_{12}NO_2$, HO, SO_3 + 6 HO anzunehmen ist; ebenso für das oxals. Salz $C_{20}H_{12}NO_2$, HO, C_2O_3 + HO. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 367.

Chinin. von der Qualität der Rinde, die zur Chiningewinnung verwendet wurde.

Van Heijningen (1) hat noch folgende interessante Beobachtung gemacht, welche die Existenz eines weiteren, bis jetzt nicht bekannten Hydrats des Chinins darthut. — Läfst man eine Auflösung von reinem gewöhnlichen Chinin in absolutem Alkohol freiwillig verdampfen, so bleibt die Base in Form eines Harzes zurück, das einige Krystallnadeln einschliefst; reiner Aether hinterläfst sie ebenfalls harzartig, ohne dafs etwas Krystallinisches zu bemerken ist. Liebig und Harting haben schon früher gezeigt, dafs das Chinin aus verdünnter ammoniakalischer Lösung in nadelförmigen Krystallen sich absetzt; am besten erhält man diese Krystalle, wenn man eine verdünnte Auflösung von schwefels. Chinin mit überschüssigem Ammoniak vermischt und das Gemenge einige Zeit stehen läfst, wo sich an der Oberfläche feine Nadeln bilden, die nach dem Trocknen wie ein amorphes Pulver aussehen; aus Alkohol krystallisiren sie so wenig wie amorphes Chinin. Läfst man aber das frisch gefällte und gut ausgewaschene Chinin unter öfterem Befeuchten ausgebreitet an der Luft liegen, so setzt sich der amorphe Niederschlag langsam in wohl ausgebildete Krystalle um, die auch, wie das β Chinin, aus Alkohol krystallisirbar sind. Die Krystalle enthalten aber nur 1 Aeq. Wasser (gef. 5,06, berechn. 5,2 pC.); der amorphe Niederschlag, der 3 Aeq. (14,3 pC.) Wasser enthielt, hat also bei dem Uebergang in die krystallinische Modification 2 Aeq. Wasser verloren. Van Heijningen nennt dieses Chininhydrat mit 1 Aeq. Wasser γ Chinin; es bildet, wie die α und β Modification, basische und neutrale Salze, die leicht krystallisiren; das basisch-schwefels. Salz enthält nur 1 Aeq. (gef. 4,47, ber. 4,71 pC.) Wasser. Wir kennen demnach jetzt 3 Hydrate des Chinins, deren Verschiedenheiten im

(1) Scheik. Onderzoek. V, 319; Pharm. Centr. 1850, 90.

Wassergehalt sich in den schwefels. Salzen wieder erkennen läfst.

China-extracte.

P. Blondeau (1) hat in einer Untersuchung über die Ausbeute an Extract aus verschiedenen Chinarinden, je nachdem man diese durch Abkochung oder durch Aufgufs auszieht, sowie über den Gehalt der so bereiteten Extracte an organischen Basen, darzuthun gesucht, dafs die grauen und die gelben Chinarinden mehr Extract liefern durch Auskochung als durch Infusion; dasselbe enthält dann zwar mehr in kaltem Wasser unlösliche Stoffe, ist aber nicht reicher an Alkaloiden, als die durch Infusion erhaltenen Extracte, wefshalb das letztere Verfahren den Vorzug verdiene. Am reichlichsten und besten fällt das Chinaextract aus, wenn man die Rinde mit Alkohol von 56° auszieht, verdampft, und den Rückstand mit kaltem Wasser aufnimmt.

Maillet (2) und Schlotfeld (3) empfahlen die Benutzung der schon zu Decocten, Extracten u. s. w. verwendeten Chinarinden-Rückstände zur Gewinnung von schwefels. Chinin.

Chinoidin.

Bley (4) beobachtete eine Verunreinigung von Chinoidin mit schwefels. und kohlens. Natron und Magnesia, nebst einer in Alkohol, Wasser und Säuren unlöslichen schwarzbraunen Substanz, zusammen etwa 27 pC. betragend. Ohme (5) fand in einem käuflichen Chinoidin 30 pC. Asphalt, Walz (6) 1½ bis 2½ pC. feinzertheiltes Kupfer.

Cinchonin.

Durch wechselseitige Zersetzung von schwefels. Cinchonin und überchlors. Baryt und Verdampfen der Auflösung zur Krystallisation erhielt Bödeker d. j. (7) luftbeständige, grofse, rhomboidale Prismen, deren Form von H. Dauber (8) bestimmt wurde. Hiernach gehören die

(1) J. pharm. [3] XVI, 173; Pharm. Centr. 1849, 863. — (2) J. chim. méd. [3] V, 36. — (3) Arch. Pharm. [2] LX, 186. — (4) Arch. Pharm. [2] LIX, 156. — (5) Arch. Pharm. [2] LVIII, 148; Pharm. Centr. 1849, 432. — (6) Jahrb. pr. Pharm. XIX, 270. — (7) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 59; Pharm. Centr. 1849, 808. — (8) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 66.

Cinchonin.

Krystalle in Naumann's diklinometrisches System; sie bilden rhombische Prismen von 25°47′ und 52°13′, mit gerader Abstumpfung der scharfen Prismakanten (welchen Abstumpfungsflächen parallel auch vollkommne Spaltbarkeit statt findet), und mit doppelt schief aufgesetzter Endfläche, welche gegen die eine Prismafläche unter 56°15′, gegen die andere unter 57°23′, gegen die Spaltungsfläche unter 80°54′ geneigt ist. Die obere und die untere Endfläche sind nicht parallel, sondern in einer wie links und rechts verschiedenen Lage. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol und Wasser und zeigt, auch in verdünnter Lösung, einen Dichroismus von Blau und Gelb. Bei 160° schmilzt es unter Verlust von 3,57 pC. Krystallwasser; weiter erhitzt zersetzt es sich mit Explosion. Die Analyse entspricht am nächsten der Formel $C_{19}H_{11}NO, HO, Cl_2O_7 + HO$. — Mit Ueberjodsäure zersetzt sich das Cinchonin unter Ausscheidung von Jod; ähnlich verhalten sich Chinin, Morphin und Furfurin.

Zweifach-Bromcinchonin.

Schon früher (vergl. Jahresbericht f. 1847 u. 1848, S. 619) ist von Laurent die Existenz des Zweifach-Bromcinchonins, $C_{38}H_{20}Br_2N_2O_2$, angedeutet worden; er giebt jetzt (1) ein Verfahren an, diese Base darzustellen. Man giefst überschüssiges Brom auf saures salzsaures Cinchonin, dem man etwas Wasser zugesetzt hat. Nach beendigter Einwirkung verjagt man den Bromüberschufs durch Erhitzen, erhitzt nun mit Wasser zum Sieden, filtrirt, fügt Weingeist zu, erhitzt von Neuem und neutralisirt mit Ammoniak. Beim Erkalten setzen sich perlmutterglänzende Nadeln der Base ab. Sie ist farblos, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, bei 200° zersetzbar. Bei 160° verliert sie kein Wasser. Bei mehrtägigem Stehen ihrer Auflösung in einem offenen Gefäfse schied sich das Hydrat der Base in rectangulären Octaëdern ab, die bei 120° 4,2 pC. = 2 At. Wasser verloren. Durch Behandeln mit Salzsäure erhielt man das saure salzsaure Salz,

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 312; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 305.

$C_{38}H_{20}Br_2N_2O_2$, 2 HCl, das mit dem sauren bromwasserstoffs. Chlorcinchonin isomorph ist.

Ueberchlors. Morphin und Codeïn.

Durch Sättigen von Morphin mit wässriger Ueberchlorsäure erhält man, nach Bödeker d. j. (1), seidenglänzende, büschelförmig verwachsene Krystallnadeln von überchlors. Morphin, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind, bei 150° schmelzen und dabei 8,34 (ber. 8,39) pC. Wasser verlieren. Die Krystalle sind $C_{34}H_{19}NO_6,HO,Cl_2O_7, + 4 HO$. — Das überchlors. Codeïn ist dem vorhergehenden Salz sehr ähnlich, aber noch leichter löslich. Beide explodiren beim Erhitzen.

Papaverin.

G. Merck (2) hat die Darstellungsweise und die Analyse des von ihm in dem Opium aufgefundenen Papaverins (Jahresber. f. 1847 u. 1848, S. 625) mitgetheilt. Zu ihrer Gewinnung dient die braune harzartige Masse, die man erhält, wenn das aus einem wässrigen Opiumauszug mit Natron gefällte rohe Morphin mit Weingeist behandelt, der braune Auszug verdampft, der Rückstand mit verdünnter Säure digerirt und das Filtrat mit Ammoniak gefällt wird. Vermischt man die salzs. Lösung dieses Harzes mit essigs. Kali, so fällt ein dunkler harzartiger Körper nieder, der nach dem Auswaschen mit Wasser an kochenden Aether das Papaverin abtritt. Oder man verwandelt das getrocknete Harz durch das gleiche Gewicht Weingeist in einen Syrup, der nach mehrtägigem Stehen bei etwa 30° zu einer Krystallmasse erstarrt, welche nach dem Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle in salzs. Salz verwandelt wird, dem durch Waschen mit kaltem Wasser alles Narcotin entzogen werden kann. Merck hat das reine Papaverin, das salzs. und das salpeters. Salz, so wie das Papaverinplatinchlorid analysirt; die Analysen führen, für die Base, sämmtlich zu der Formel $C_{40}H_{21}NO_8$. — Das Papaverin kann in grofsen Dosen genommen werden,

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 63; Pharm. Centr. 1849, 810. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 50; Pharm. Centr. 1850, 52.

ohne dafs eine besondere Wirkung eintritt. Durch Behandlung mit Braunstein oder Bleihyperoxyd und Schwefelsäure, oder mit mäfsig concentrirter Salpetersäure, entstehen aus dem Papaverin krystallinische Oxydationsproducte, die jedoch nicht näher untersucht sind.

Piperin.

Th. Wertheim (1) hat, unter theilweiser Mitwirkung von Rochleder, eine Untersuchung über die Zusammensetzung und die Zersetzungsproducte des Piperins ausgeführt, welche ein helles Licht über die Constitution dieser organischen Base verbreitet. Sie erhielten das Piperinplatinchlorid in grofsen, dunkelorangerothen Krystallen beim freiwilligen Verdunsten alkoholischer concentrirter Lösungen von Piperin und Platinchlorid, die mit concentrirter Salzsäure versetzt waren. Die Krystalle sind leicht löslich in Weingeist, von vielem Wasser werden sie zerlegt. Die Analysen der bei 100° getrockneten Verbindung entsprachen der Formel $C_{70}H_{37}N_2O_{10}$, HCl, $PtCl_2$. Das krystallisirte Piperin enthielte hiernach noch 2 Aeq. Wasser und wäre $= C_{70}H_{37}N_2O_{10} + 2\ HO$. — Erhitzt man Piperin, innig gemengt mit dem 3- bis 4fachen Gewicht einer Mischung aus gleichen Theilen Natron- und Kalkhydrat, im Oelbald auf 150° bis 160°, so geht ein farbloses Oel in beträchtlicher Menge über, ohne eine Beimischung von Ammoniak. Dieses Oel besitzt die Zusammensetzung und die Eigenschaften des von Anderson (2) im Steinkohlentheeröl entdeckten Picolins, $C_{12}H_7N$; es unterschied sich von dieser Base nur dadurch, dafs es, mit dem gleichen Volum Eiweifs übergofsen, dieses nach einer Viertelstunde zum Gerinnen brachte. — Aus dem dunkel zimmtbraun gewordenen Rückstand gewinnt man durch successive Behandlung mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit kochender verdünnter Salzsäure einen braunen harz-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 58; Wien. Acad. Ber., 4. Hft., 151; Pharm. Centr. 1849, 520; J. pharm. [3] XVII, 65; Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 375. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 654.

Piperin.

artigen Körper, welcher aus seiner Auflösung in absolutem Alkohol auf Zusatz von Wasser und ein wenig Salzsäure in voluminösen isabellgelben Flocken gefällt wird, die zu einem stark electrischen Pulver eintrocknen. Von der obigen Zersetzung des Piperins ausgehend, berechnet Wertheim aus der Analyse dieses Körpers die Formel $C_{128}H_{67}N_3O_{20}$, wonach er durch Austreten von 1 Aeq. Picolin aus 2 Aeq. Piperin entstanden wäre : $2\ C_{70}H_{37}N_2O_{10} - C_{12}H_7N = C_{128}H_{67}N_3O_{20}$. Das Piperin selbst wäre hiernach eine gepaarte Verbindung von Picolin mit dem Körper $C_{58}H_{30}NO_{10}$. — Erhitzt man das Gemenge von Piperin und Natronkalk auf 200°, so geht, neben einer reichlichen Menge von Picolin, auch Ammoniak über, und der Rückstand enthält jetzt einen stickstofffreien, durch Säuren in gelben Flocken fällbaren Körper, dessen Zusammensetzung Wertheim durch die Formel $C_{58}H_{27}O_{14}$ ausdrückt; er wäre hiernach aus der Verbindung $C_{58}H_{30}NO_{10}$ durch Austreten von NH^3 und Aufnahme von 4 O entstanden (1).

Cotarnin. Narcogenin.

Wertheim (2) hat seine Ansicht über die Constitution des Piperins auf das Narcotin und die daraus entspringenden Basen, das Cotarnin und Narcogenin, übertragen. Das Narcotin ist hiernach eine gepaarte Base, und besteht aus Cotarnin und dem stickstofffreien Körper $C_{20}H_{12}O_8$.

$$\underset{\text{Narcotin}}{C_{46}H_{25}NO_{14}} = \underset{\text{Cotarnin}}{C_{26}H_{12}NO_5} + C_{20}H_{12}O_8 + HO.$$

Das Narcogenin wäre dann eine gepaarte Verbindung von 2 Aeq. Cotarnin mit demselben stickstofffreien Körper und 2 Aeq. Wasser.

$$\underset{\text{Narcogenin}}{C_{72}H_{38}N_2O_{20}} = 2\ \underset{\text{Cotarnin}}{C_{26}H_{12}NO_5} + C_{20}H_{12}O_8 + 2\ HO.$$

(1) Gerhardt (Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 376) hält für das Piperin die Formel $C_{70}H_{38}N_2O_{12} = C_{70}\ H_{36}N_2O_{10} + 2\ HO$ für die richtige; das Platindoppelsalz ist dann $= C_{70}H_{36}N_2O_{10}$, HCl, $PtCl_2$. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXX, 71.

Strychnin.

E. Ch. Nicholson und J. A. Abel (1) haben durch eine erneute Untersuchung des Strychnins und einer grofsen Anzahl seiner Verbindungen die Formel dieser Base festgestellt. Sie ist = $C_{42}H_{22}N_2O_4$, und war demnach von Regnault schon früher richtig berechnet. — Das *salzs. Strychnin*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HCl + 3 HO verliert, wie die meisten übrigen Strychninsalze, den Gehalt an Krystallwasser schon im leeren Raum über Schwefelsäure. — Das *jodwasserstoffs. Strychnin*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HJ, ist eins der unlöslichsten Salze der Base. — In dem *schwefelblaus. Strychnin* wurde der Gehalt an Säure als Schwefelcyansilber, und das Strychnin direct durch Ausfällen mit Ammoniak bestimmt; es ist = $C_{42}H_{22}N_2O_4$, $HCyS_2$. — Das neutrale *schwefels. Strychnin*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HO, SO_3, krystallisirt in grofsen vierseitigen Prismen; das saure, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, 2 HO, 2 SO_3, in langen dünnen Nadeln. — Das *salpeters. Strychnin*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HO, NO_5, bildet farblose Nadeln, die beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure sich mit gelber Farbe lösen, zu dem salpeters. Salz einer Nitrobase. *Chroms. Strychnin*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HO, CrO_3, ist in Wasser und Alkohol schwerlöslich und krystallisirt in orangegelben Nadeln. — *Oxalsäure* bildet mit Strychnin neutrales Salz $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HO, C_2O_3 und saures Salz $C_{42}H_{22}N_2O_4$, 2 HO, 2 C_2O_3. — Das saure *weinsaure Strychnin*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, 2 HO, $C_8H_4O_{10}$, krystallisirt in Nadeln, das neutrale Salz ist = 2 $C_{42}H_{22}N_2O_4$, 2 HO, $C_8H_4O_{10}$. Löst man Strychnin in der Siedhitze in saurem weins. Kali, so erhält man neutrales weins. Kali und saures weins. Strychnin. — *Strychninplatinchlorid*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$,HCl, $PtCl_2$, löst sich in Salpetersäure unter Bildung eines neuen Platinsalzes. *Strychningoldchlorid*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HCl, $AuCl_3$, fällt aus der alkoholischen Lösung in hell orangegelben Krystallen nieder; das *Strychninpalladiumchlorür*,

(1) Chem. Soc. Qu. J. II, 241; Ann. Ch. Pharm. LXXI, 79; Pharm. Centr. 1849, 785; Ann. ch. phys. [3] XXVII, 401; J. pharm. [3] XVI, 305.

Strychnin. $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HCl, PdCl, ist löslich in Wasser und Alkohol, und schiefst aus der heifsen Lösung in dunkelbraunen Nadeln an. *Strychninquecksilberchlorid*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, 2 HgCl, ist ein weifser, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher Niederschlag. Aus seiner Lösung in Schwefelsäure scheidet sich die Verbindung $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HO, SO_3, 2 HgCl in nur wenig krystallinischer Form ab; die Lösung in Salzsäure liefert die Verbindung $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HCl, 2HgCl. *Strychninquecksilbercyanid*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, 2 HgCy, entsteht in derselben Weise, wie die entsprechende Chlorverbindung; durch Vermischen von salzsaurem Strychnin und Cyanquecksilber erhielten Nicholson und Abel die Verbindung $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HCl, HgCy, während die von Brandis (Jahresber. für 1847 u. 1848, S. 626) in derselben Weise dargestellte 4 HgCy enthielt. — Das Strychnin geht auch mit Platinchlorür, Quecksilberjodid und salpetersaurem Quecksilberoxydul schwerlösliche Verbindungen ein, die nicht weiter untersucht wurden.

Ueberchlors. Strychnin. Zersetzt man, nach Bödeker d. j. (1), siedendheifse Lösungen von schwefels. Strychnin und überchlors. Baryt in richtigen Verhältnissen, so scheiden sich beim Erkalten glasglänzende rhombische Prismen von *überchlors. Strychnin*, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, HO, ClO_7 + 2 HO, ab; das Salz verliert das Krystallwasser (gef. 3,8; ber. 3,8) bei 170° vollständig; stärker erhitzt explodirt es. — Durch Auflösen von Strychnin in sehr verdünnter erwärmter Ueberjodsäure erhält man glänzende rechtwinkliche Prismen von *überjods. Strychnin*, das beim Erhitzen heftig explodirt. Seine wässrige Lösung zersetzt sich beim Verdunsten an der Luft.

Brucin. Baumert (2) hat seine, den Resultaten nach im Jahresber. f. 1847 u. 1848, S. 632 schon erwähnten, Versuche über die Zersetzung des Brucins mittelst Braunstein und Schwefelsäure ausführlicher mitgetheilt.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 62; Pharm. Centr. 1849, 809. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXX, 337; Pharm. Centr. 1849, 641; Chem. Gaz. 1849, 424.

Ueberchlors. u. überjods. Brucin.

Durch Sättigen von verdünnter Ueberchlorsäure mit Brucin erhielt Bödeker d. j. (1) blafsgelbe, glänzende Prismen von überchlors. Brucin, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind und bei 170° 5,4 pC. Wasser verlieren. — Das *überjods. Brucin* ist gelblich und gleicht dem Strychninsalz; es ist leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — Beim Erhitzen explodiren beide.

Ueberchlors. Furfurin.

Durch Auflösen von Furfurin in verdünnter Ueberchlorsäure erhielt derselbe lange, glasglänzende, sehr spröde Krystalle von unangenehm salzig bitterem Geschmack, nach Dauber (2) dem gerade rhombischen System angehörig, $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \check{P} \infty$ ($\infty P : \infty P = 72°33'$; Makrodiagonale zur Brachydiagonale zur Hauptaxe = 1 : 0,7338 : 0,4792; Spaltbarkeit findet statt parallel dem brachydiagonalen Hauptschnitt). Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, und enthält auf 1 At. Base und 1 At. Säure 2 At. Krystallwasser (gef. 4,04, ber. 4,65), die es bei 150 bis 160° unter Schmelzung verliert.

Caffeïn.

H. Heijnsius (3) unterwirft zur Darstellung von Caffeïn (Theïn) geradezu alten unbrauchbaren Thee in dem Mohr'schen Benzoësäure-Apparate einer steigenden Temperatur, wo eine beträchtliche Menge der Base sublimirt, die theils schon rein ist, theils durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden kann.

Rochleder (4) ist durch das Studium der Zersetzungsproducte des Caffeïns zu wichtigen Resultaten gekommen. Behandelt man diese, in Wasser zu einem dicken Brei verwandelte, Base so lange mit Chlorgas, als Kali noch eine Fällung von unzersetztem Caffeïn giebt, so erhält man eine Flüssigkeit, die auf der Haut, ähnlich dem Alloxan, eine purpurne Färbung hervorbringt, und die mit Eisenvitriol

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 62; Pharm. Centr. 1849, 810. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 67. — (3) Scheik. Onderzoek. V, 5. Stuk, 318; Pharm. Centr. 1850; 73; J. pr. Chem. XLIX, 317. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 120; LXXI, 1; Wien. Acad. Ber. 1849, Febr., 98; Pharm. Centr. 1849, 262. 849; J. Pharm. [3] XVII, 74.

und einem Alkali prachtvoll indigblau wird. Sie enthält, aufser freiem Chlor und Salzsäure, das salzs. Salz einer organischen Base, eine schwache Säure und einen äufserst flüchtigen, die Augen zu Thränen reizenden und Kopfschmerz verursachenden Körper, dessen Isolirung nicht gelang. Beim Verdampfen dieser Flüssigkeit entweicht dieser letztere, neben Chlor und Salzsäure, und es bilden sich endlich Krystalle der erwähnten Säure, welche Rochleder *Amalinsäure* (von ἀμαλός, schwach) nennt. Durch Waschen mit kaltem Wasser, Auskochen mit absolutem Alkohol und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man sie rein. Sie sind farblos, fast unlöslich in absolutem Alkohol und in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem Wasser; bei 100° verlieren sie nichts an Gewicht. Sie röthen Lackmus nur sehr schwach, und bilden mit Baryt, Kali oder Natron dunkelveilchenblaue Verbindungen, die nur bei überschüssiger Säure ziemlich beständig sind. Ammoniak färbt diese Säure roth, dann dunkelviolett, unter Bildung eines krystallisirbaren Körpers, der sich in Wasser mit derselben Farbe auflöst wie Murexid. Beim Erhitzen schmilzt die Amalinsäure unter dunkler Färbung und verflüchtigt sich alsdann, indem Ammoniak, ein ölartiger und ein krystallinischer Körper gebildet werden. Auf der Haut erzeugt die gelöste Säure dieselben rothen Flecken, wie Alloxan; Silbersalze werden sehr leicht davon reducirt; mit Salpetersäure gekocht liefert sie eine neue krystallisirbare Substanz. Die Amalinsäure hat die Formel $C_{12}H_7N_2O_8$. — Verdampft man die Lösung, aus der sich die Krystalle der Amalinsäure ausgeschieden haben, auf den vierten Theil ihres Volums, so erstarrt sie zu einer Krystallmasse, die durch Pressen und durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser oder Alkohol gereinigt wird. Die so erhaltenen, grofsblättrigen, fettig anzufühlenden Krystalle sind das salzs. Salz einer organischen Base, für welche Rochleder, nach der Analyse ihres Platindoppelsalzes, anfangs die Formel C_2H_4N aufstellte; er gab ihr den Namen *Formylin*,

Caffeïn. sofern sie sich als eine gepaarte Verbindung von Ammoniak mit Formyl betrachten lasse. — A. Wurtz (1) zeigte indessen, dafs die von Rochleder durch Zersetzung des Caffeïns erhaltene Base keine andere ist, als das von ihm entdeckte Methylamin (S. 394), und dafs sie folglich die Formel C_2H_5N habe. Er überzeugte sich, dafs beim Kochen von Caffeïn mit concentrirter Kalilauge Methylamin gebildet wird; das damit gewonnene Platindoppelsalz entsprach der Formel $C_2H_5N, HCl, PtCl_2$. — Rochleder (2) fand gleichfalls, nachdem ihm die Arbeit von Wurtz über Methylamin bekannt geworden war, dafs seine Analysen besser mit der von letzterem Chemiker aufgestellten Formel übereinstimmen, und erklärte das Formylin für identisch mit Methylamin, noch vor der Bekanntwerdung vorstehender Versuche von Wurtz.

Rochleder betrachtet das Caffeïn als eine Cyanverbindung, als C_2N, C_2H_5N, $C_{12}H_5N_2O_4$. Bei dem Erhitzen mit Alkali bildet es ein Cyanmetall (Chinin, Cinchonin, Morphin und Piperin thun dies unter gleichen Umständen nicht). Durch die Einwirkung des Chlors wird das Cyan zersetzt (unter Bildung des oben erwähnten, die Augen zum Thränen reizenden Körpers), die Base C_2H_5N verbindet sich mit Salzsäure, während der Körper $C_{12}H_5N_2O_4$ unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff und 2 Aeq. Wasser in Amalinsäure, $C_{12}H_7N_2O_8$, übergeht. Die Amalinsäure bildet sich auch, wenn Theobromin mit Chlor behandelt wird. Durch weitere Behandlung mit Chlor entsteht aus der Amalinsäure derselbe Körper, der von Stenhouse unter dem Namen *Nitrotheïn* als Zersetzungsproduct des Caffeïns durch Salpetersäure beschrieben worden ist. Rochleder nennt ihn, wegen seiner Aehnlichkeit mit Cholesterin, *Cholestrophan*. Die damit von Stenhouse und Rochleder ausgeführten

(1) J. Pharm. [3] XVII, 76; Compt. rend. XXX, 9; Pharm. Centr. 1850, 182; J. pr. Chem. XLIX, 406. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 56; Pharm. Centr. 1850, 58.

Analysen führen zu der Formel $C_{10}H_6N_2O_6$. Mit Kali gekocht zerfällt das Cholestrophan nach weiteren Mittheilungen Rochleder's (1) in Oxalsäure, Kohlensäure und in einen nach Ammoniak riechenden Körper, für welchen er es wahrscheinlich zu machen sucht, dafs derselbe Aethylamin, C_4H_7N, sei. Caffeïn.

Bödeker (2) hat die von Wiggers (3) in der *Rad. Pareirae* entdeckte und als *Pelosin* bezeichnete organische Base der Analyse unterworfen. Er erhielt das Pelosin aus seinen Lösungen in Aether oder Alkohol stets amorph, nach dem Zerreiben weifs. Die wasserfreie Base hat die Formel $C_{36}H_{21}NO_6$; mit Wasser in Berührung entsteht ein Hydrat, $C_{36}H_{21}NO_6 + 3\,HO$, das bei 120° seinen ganzen Wassergehalt (gef. 8,21, ber. 8,27 pC.) verliert. Das salzs. Pelosin (aus der wasser- und weingeistfreien ätherischen Lösung durch trocknes salzsaures Gas gefällt) ist ein weifses amorphes Pulver, $C_{36}H_{21}NO_6, HCl$, das an der Luft, ohne feucht zu werden, 2 At. Wasser aufnimmt und seine pulverige Beschaffenheit verliert. Das blafsgelbe, amorphe Platindoppelsalz ist $C_{36}H_{21}NO_6$, HCl, $PtCl_2$. Zweifach-chroms. Kali fällt aus salzs. Pelosin flockiges hellgelbes, beim Trocknen dunkler werdendes, neutrales chroms. Pelosin, $C_{36}H_{21}NO_6, HO, CrO_3 + HO$, das sich, über 100° erhitzt, rasch zersetze in Leukolin (Chinolin), Carbolsäure und zurückbleibendes Chromoxyd. Pelosin.

Durch Einwirkung von Luft und Licht, bei Gegenwart von Wasser, wird das Pelosin, unter Entwickelung von Ammoniak, allmälig gelb und geht in eine in Aether nicht mehr lösliche Base über, welche Bödeker *Pelluteïn* nennt. Durch Behandlung mit heifsem absolutem Alkohol, der eine braune huminähnliche Substanz zurückläfst, wird sie rein erhalten. Sie scheidet sich als flockige, bräunlichgelbe Pelluteïn.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 123; Pharm. Centr. 1850, 182. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 53; Pharm. Centr. 1849, 150; Chem. Gaz. 1849, 152. — (3) Ann. Ch. Pharm. XXIII, 81.

Pelluteïn. Masse aus, die sich vom Pelosin, aufser der Unlöslichkeit in Aether, nur dadurch unterscheidet, dafs ihre Verbindungen dunkler gelb gefärbt sind. Eine Analyse der bei 110° getr. Base gab Zahlen, die der Formel $C_{42}H_{21}NO_7$ entsprechen; das Platindoppelsalz enthielt im Mittel 17,84 pC. Platin.

Nitroharmalidin. Im vorhergehenden Jahresbericht, S. 642, haben wir die Untersuchungen Fritzsche's über Harmalin und verwandte Basen besprochen; seine uns gegenwärtig vorliegenden weiteren Versuche (1) beziehen sich auf das Verhalten des Nitroharmalidins zu Silberoxyd, Steinöl und Blausäure.

Vermischt man ein vollkommen neutrales Nitroharmalidinsalz mit einer Auflösung von Silberoxydammoniak, die kein überschüssiges Ammoniak enthält, so entsteht ein gallertartiger, gelbrother Niederschlag, welcher beim Trocknen stark zusammenschrumpft, braunroth wird, und sich mit Säuren und Ammoniak sehr leicht zersetzt. Er ist eine Verbindung von gleichen Aeq. Silberoxyd und Nitroharmalidin, und enthält 30 pC. Silberoxyd. — Mit salpeters. Silberoxyd geht das Nitroharmalidin zwei Verbindungen ein, von welchen die eine in hellgelben, verfilzten Nadeln, die andere in orangegelben Körnern sich abscheidet, wenn eine alkoholische Lösung der Base mit dem Silbersalz vermischt wird. — Läfst man eine Auflösung von Nitroharmalidin in Steinöl erkalten, so setzen sich, neben orangegelben Körnern von unveränderter Base, hellgelbe Nadeln einer Verbindung derselben mit Steinöl ab, die erst beim Kochen mit Wasser zersetzt wird und sich im Wasserbade unverändert trocknen läfst. Von Alkohol wird sie augenblicklich in ihre beiden Bestandtheile zerlegt. Sie enthält 5,5 bis 6,3 pC. Steinöl.

Hydrocyannitroharmalidin. Mit Blausäure geht das Nitroharmalidin in ganz gleicher Weise wie das Harmalin eine Verbindung ein, die sich auch dem Hydrocyanharmalin ganz ähnlich verhält. Sie

(1) Petersb. Acad. Bull. VIII, 81; J. pr. Chem. XLVIII, 175; Pharm. Centr. 1849, 833; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 306.

enthält nach Fritzsche's Analyse 8,85 pC. Blausäure, was einer Verbindung von gleichen Aeq. beider entspricht, welche 9,2 pC. Säure verlangt. — Bei 120° schmilzt das Nitroharmalidin ohne Gewichtsverlust zu einer harzartigen, dunkelgelbbraunen Masse, die neben viel unveränderter Base einen Körper enthält, von welchem Fritzsche wenig mehr anführt, als dafs er Aehnlichkeit mit einem anderen zu haben scheine, der beim Erhitzen von, theilweise mit Ammoniak gefällten, Nitroharmalidinlösungen sich bilde (1).

Hydrocyan-nitroharmalidin.

Bouchardat und Stuart-Cooper (2) geben, nach im Hôtel-Dieu in Paris angestellten Versuchen, der Anwendung des reinen Atropins in der Dosis von 0,002 bis 0,01 Grm., als äufserliches oder innerliches Mittel, vor der anderer Belladonnapräparate den Vorzug. Bouchardat empfiehlt, zur Darstellung des Atropins dasselbe durch eine wässrige Auflösung von Jod in Jodkalium auszufällen, den Niederschlag durch Zink und Wasser zu zerlegen, und, nach der Abscheidung des Zinkoxyds durch ein kohlensaures Alkali, die Base durch Alkohol auszuziehen.

Atropin.

J. Blyth (3) hat das Coniin einer Untersuchung auf seine Zusammensetzung unterworfen, und gelangte zu Resultaten, die von denen, welche Ortigosa (4) erhielt, verschieden sind. Das rohe, in der Mischung seiner Bestandtheile wie es scheint wechselnde, Coniin hat, nach der Entwässerung durch Kalihydrat, keinen constanten Siedepunct; die zwischen 170 und 175° übergehende Portion enthält am meisten von der Base, eine höhere Temperatur scheint eine Zersetzung derselben zu bedingen. Blyth nimmt an, der Siedepunct des Coniins liege zwischen 168 und 171°

Coniin.

(1) Gerhardt schlägt (Laur. und Gerh. C. R. 1849, 346) für das *Harmalin* die Formel $C_{28}H_{14}N_2O_2$ vor, für das *Harmin* $C_{28}H_{12}N_2O_2$, und für das *Nitroharmalin* $C_{28}H_{13}(NO_4)N_2O_2$. — (2) Aus der Gaz. méd. de Paris, 1848, 991, in Repert. Pharm. [3] II, 326 und Pharm. Centr. 1849, 510. — (3) Chem. Soc. Qu. J. I, 345; Ann. Ch. Pharm. LXX, 73; Pharm. Centr. 1849, 449; Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 371. — (4) Ann. Ch. Pharm. XLII, 313.

Coniin. (Geiger fand ihn bei 150°, Christison bei 188° und Ortigosa bei 212°); über die Eigenschaften des frisch destillirten Coniins theilt er Folgendes mit. Es ist ein durchsichtiges, farbloses Oel von 0,878 spec. Gew., von durchdringendem, widrigem und lange haftendem Geruch; seine Dämpfe greifen die Augen an. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Aceton und in Oelen, aber nur wenig in Schwefelkohlenstoff; es zeigt nur bei Gegenwart von Wasser eine vorübergehende alkalische Reaction auf Pflanzenfarben; Eiweiſs wird davon sogleich coagulirt. Schwefel löst sich sehr leicht in Coniin; auf Phosphor scheint es nicht einzuwirken. Es fällt viele Metalloxyde aus ihren Salzen aus; Silberoxyd und Chlorsilber lösen sich sehr leicht im Coniin auf. Aus der Analyse der möglichst reinen Base und ihres Platindoppelsalzes leitet Blyth die Formel $C_{17}H_{17}N$ ab; sie unterscheidet sich von der von Ortigosa aufgestellten ($C_{16}H_{16}N$) durch 1 Aeq. Kohlenstoff und 1 Aeq. Wasserstoff, welche sie mehr enthält (1).

Die nachstehend zusammengestellten Analysen des Coniins und seines Platindoppelsalzes zeigen so bedeutende Schwankungen, daſs es schwierig ist, sich für die eine oder die andere Formel zu entscheiden; mit Ausnahme des etwas zu niedrigen Platingehalts sprechen indessen die Analysen des Platindoppelsalzes von Ortigosa am meisten zu Gunsten der Gerhardt'schen Formel $C_{16}H_{15}N$.

Coniin.

	Blyth.	Ortigosa.		$C_{17}H_{17}N$	$C_{16}H_{16}N$	$C_{16}H_{15}N$
C	75,11	74,83	74,30	76,7	76,2	76,8
H	13,07	12,17	11,98	12,8	12,7	12,0

Platindoppelsalz.

	Blyth.		Ortigosa.		$C_{17}H_{17}N$, HCl, $PtCl_2$	$C_{16}H_{16}N$, HCl, $PtCl_2$	$C_{16}H_{15}N$, HCl, $PtCl_2$
C	29,81	29,56	28,7	28,8	30,1	28,8	28,9
H	5,39	4,92	5,0	—	5,8	5,1	4,8
N	4,05	—	4,7	4,6	4,1	4,2	4,2
Pt	29,16	29,02	29,3	29,4	29,1	29,7	29,8

(1) Gerhardt (Laur. und Gerh. C. R. 1849, 873) verwirft, und wie es scheint mit Recht, beide Formeln; er stellt es weiteren Untersuchungen anheim, ob die von ihm vorgeschlagene, $C_{16}H_{15}N$, beizubehalten sei.

Coniin.

Chlor zersetzt das Coniin rasch, unter Bildung einer krystallinischen, flüchtigen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Verbindung. — Brom erzeugt damit eine fast schwarze Masse, deren wässrige Lösung, mit Thierkohle entfärbt und im leeren Raume verdunstet, farblose Krystalle abscheidet, die sich in Wasser und Alkohol leicht auflösen und bei 100° schmelzen. Die Analyse gab 48,52 pC. Kohlenstoff und 8,98 pC. Wassersoff; die von Blyth für diese Verbindung angenommene Formel $C_{17}H_{17}BrN$ verlangt 48,28 pC. Kohle und 7,57 pC. Wasserstoff. (1) — Jod liefert in alkoholischer Auflösung mit Coniin einen dunkelbraunen Niederschlag, der in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und daraus in farblosen Krystallen anschiefst. — Die Coniinsalze sind meistens zerfliefslich und schwierig krystallisirbar; das in heifsem Alkohol leicht lösliche Platindoppelsalz krystallisirt in vierseitigen Prismen; es schmilzt etwas über 100°. Mit Quecksilberchlorid geht das Coniin eine citrongelbe, in Wasser und Aether unlösliche, sehr leicht zersetzbare Verbindung ein, für welche Blyth die Formel $C_{17}H_{17}N, 4\ HgCl$ aufstellt.

Blyth hat aufserdem das Verhalten des Coniins unter oxydirenden Einflüssen studirt; er fand, dafs hierbei stets Buttersäure auftritt. Sie erzeugt sich sowohl beim Verharzen der reinen Base an der Luft, als auch, und zwar in gröfserer Menge, durch Einwirkung von Platinchlorid, von chroms. Kali und Schwefelsäure, von Salpetersäure u. s. w. auf dieselbe. Beim Kochen des Coniins mit Platinchlorid beobachtete Blyth eine Entwickelung von Kohlensäure. Die Bildung der Buttersäure erklärt er nach der Gleichung $C_{17}H_{17}N + 8\ O = 2\ C_8H_7O_3 + NH_3 + CO_2$; ist die Gerhardt'sche Coniinformel die richtige, so ist die Kohlensäureentwickelung unwesentlich, denn $C_{16}H_{15}N + 4\ HO + 4\ O = 2\ C_8H_8O_4 + NH_3$.

(1) Gerhardt hält es für wahrscheinlich, dafs diese Verbindung bromwasserstoffs. Coniin sei.

Crotonin.

Fr. Weppen (1) hat nachgewiesen, dafs das von Brandes aus den Crotonsamen erhaltene *Crotonin* nichts anderes ist, als eine Verbindung von Magnesia mit einer fetten Säure.

Flüchtige Basen durch trockne Destillation, Fäulnifs u. s.

Stenhouse (2) hat — geleitet von der Ansicht, dafs die organischen Basen des Steinkohlentheers ihren Ursprung den stickstoffhaltigen Verbindungen verdanken, die in den Pflanzen enthalten waren, aus welchen die Kohle gebildet wurde — eine Anzahl stickstoffreicher Pflanzensubstanzen der trocknen Destillation unterworfen, und das Destillat auf einen Gehalt an organischen Basen untersucht. Dasselbe wurde mit Salzsäure behandelt, der salzs. Auszug einige Zeit gekocht, durch Holzkohle entfärbt, und dann mit Kalk oder kohlens. Natron übersättigt und destillirt. Neben einer reichlichen Menge von Ammoniak enthielt die übergehende Flüssigkeit stets eine gröfsere oder geringere Menge von ölartigen organischen Basen, die durch fractionirte Destillation getrennt wurden. Stenhouse hat bis jetzt nur eine dieser Basen, die durch trockne Destillation von Bohnen erhalten wurde, einer näheren Untersuchung unterworfen. Sie war in der zwischen 150 bis 155° übergehenden Portion des Gemenges enthalten. Sie ist leichter als Wasser, in dem 6- bis 7fachen Gewicht davon löslich; von Alkohol und Aether wird sie in jedem Verhältnifs aufgenommen. Sie riecht eigenthümlich aromatisch, schmeckt brennend, ähnlich dem Pfeffermünzöl, und bleibt bei Luft- und Lichtabschlufs völlig farblos. Mit Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure bildet sie in Prismen krystallisirbare Salze; auch die Doppelsalze mit Platin- und Goldchlorid sind krystallisirbar. Stenhouse berechnet aus seinen, im Wasserstoffgehalte zwischen 8,18 und 7,77 pC. schwankenden Analysen die Formel $C_{10}H_{6}N$, welche 7,49 pC. Wasserstoff verlangt.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 254. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXX, 198; LXXII, 86; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 705; 1850, 186; Phil. Mag. [3] XXXV, 584; Chem. Gaz. 1849, 389. 422; J. pharm. [3] XVI, 456.

Das Platindoppelsalz gab 34,6 bis 34,7 pC. Platin, die Formel $C_{10}H_6N$, HCl, $PtCl_2$ verlangt 34,5 pC. — Aufser den Bohnen unterwarf Stenhouse noch Waizen, Torf und die ganze Pflanze von *Pteris aquilina* der trocknen Destillation, und erhielt daraus ziemlich beträchtliche Mengen von organischen Basen, während die geprefsten Kuchen von ölreichen Samen weit weniger und harte Hölzer kaum Spuren davon lieferten. Er überzeugte sich ferner, dafs stickstoffhaltige vegetabilische oder animalische Substanzen (wie Bohnen, Lycopodium, Fleisch, Ochsenleber) durch Kochen mit ätzenden Alkalien oder verdünnter Schwefelsäure organische Basen bilden, und dafs auch bei der Fäulnifs von Fleisch ein, obwohl geringerer, Antheil seines Gehaltes an Stickstoff in die Form von flüchtigen organischen Basen übergeht. Anilin war in allen diesen Zersetzungsproducten nicht nachzuweisen.

Flüchtige Basen durch trockne Destillation, Fäulnifs u. a.

Anilin.

T. S. Hunt (1) giebt an, dafs eine erhitzte Auflösung von salpeters. Anilin in mäfsig verdünnter Salpetersäure salpetrige Dämpfe rasch absorbirt, unter Entwicklung von Stickgas und Bildung eines in Aether löslichen, braunen, ölartigen Körpers, den er für Carbolsäure hält. Dieser Körper riecht nach Biebergeil, und ein damit benetzter Fichtenspan färbt sich beim Eintauchen in Salpetersäure zuerst blau, dann braun; aus seiner Auflösung in ätzenden Alkalien wird er durch Salzsäure unverändert gefällt; salpeters. Silberoxyd wird davon in der Siedehitze zu Metall reducirt; mit concentrirter Salpetersäure liefert er eine Säure, deren Kalisalz in schwerlöslichen gelben Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen verpufft. Hunt nimmt hiernach an, die Zersetzung des Anilins gehe nach der Gleichung $C_{12}H_7N + NO_3 + HO = C_{12}H_6O_2 + N_2 + 2\ HO$ vor sich. Dieselbe Zersetzung der Base soll statt finden, wenn salpetrigs. Silberoxyd in wässriger Lösung mit salzs. Anilin erhitzt wird.

(1) Sill. Am. J. [2] VIII, 372; Chem. Gaz. 1850, 21.

Dem Ammoniak homologe Basen.

Bei Gelegenheit der phosphorhaltigen Basen von P. Thénard und des Petinins von Anderson wurden schon im Jahresber. für 1847 u. 1848, S. 646 u. 653, die von Wurtz entdeckten, der Methyl- und Aethyl-Reihe angehörenden flüchtigen organischen Basen kurz erwähnt. Die genauere Beschreibung der Eigenschaften und der Bildungsweisen dieser merkwürdigen Verbindungen, deren Existenz den Ansichten über die Constitution der organischen Basen überhaupt eine festere Grundlage zu geben scheint, ist jetzt, in mehreren der Pariser Academie vorgelegten Notizen zerstreut, erschienen (1). Die bis jetzt von Wurtz beschriebenen Basen sind das *Methylamin*, C_2H_5N, das *Aethylamin*, C_4H_7N, und das *Amylamin*, $C_{10}H_{13}N$. Ihnen reiht sich, wie Gerhardt wahrscheinlich gemacht hat, das Petinin von Anderson an; es wäre dieses das *Butyramin*, $C_8H_{11}N$. Ihrer Zusammensetzung nach lassen sich diese Basen betrachten, als die Oxyde der Aether-Radicale, worin der Sauerstoff durch 1 Aeq. Amid ersetzt ist, oder als Ammoniak, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Methyl C_2H_3, Aethyl C_4H_5, Amyl $C_{10}H_{11}$ u. s. w. vertreten ist; eine Ansicht, die von Liebig, als Ausdruck der Constitution der organischen Basen überhaupt, schon vor mehreren Jahren ausgesprochen wurde (2). Dumas parallelisirt sie in seinem an die Pariser Academie erstatteten Bericht (3) über die Arbeit von Wurtz mit den Alkoholen,

(1) Ueber Aethyl- und Methylamin: Compt. rend. XXVIII, 223. 323; XXIX, 169; Instit. 1849, 100. 257; Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 120; J. pr. Chem. XLVII, 345; Pharm. Centr. 1849, 264; Chem. Gaz. 1849, 115; über Amylamin: Compt. rend. XXIX, 186; Instit. 1849, 258; J. pharm. [3] XVI, 277; Pharm. Centr. 1849, 853; über die drei Basen: Ann. Ch. Pharm. LXXI, 330; J. pr. Chem. XLVIII, 238. — Wurtz bezeichnete sie anfänglich als *Methyl-* und *Aethylamid;* das Amylamin nannte er *Valeramin;* Dumas nannte sie *Methyliak*, *Aethyliak*, *Butyriak* und *Amyliak;* Gerhardt schlug dafür die Namen *Methammin*, *Aethammin* u. s. w. vor. — (2) Handwörterb. d. Chem. von Liebig, Poggendorff und Wöhler I, 698; vergl. Ann. Ch. Pharm. LXXI, 346. — (3) Compt. rend. XXIX, 203; J. pharm. [3] XVI, 199; Ann. Ch. Pharm. LXXI, 342; Pharm. Centr. 1849, 716.

den Aethern, den Aldehyden der verschiedenen Säuren und den flüchtigen Säuren, wo sich auch immer Gruppen ähnlicher Körper ergeben, deren Glieder um C_2H_2 oder ein Vielfaches davon verschieden sind; er betrachtet diese Basen hiernach als Verbindungen des Kohlenwasserstoffs C_2H_2 mit Ammoniak oder allgemein als $n\,C_2H_2, NH_3$. Auch auf andere flüchtige Basen dehnt er diese Betrachtungsweise aus, und giebt allgemein dafür die Formel $C_m\ H_{m-h}, NH_3$ (für das Anilin z. B. wäre $m = 12$, $h = 8$; für das Toluidin $m = 14$, $h = 8$ u. s. w.); eine Ansicht, die im Wesentlichen mit der von Berzelius durchgeführten übereinkommt.

Dem Ammoniak homologe Basen.

Was die Bildungsweisen dieser Basen betrifft, so wissen wir bis jetzt durch die Untersuchungen von Wurtz, dafs sie aus der Einwirkung von Kali auf die Aether der Cyansäure und Cyanursäure oder auf die dem Harnstoff homologen Körper in gleicher Weise hervorgehen, wie das Ammoniak bei der Spaltung des Cyansäurehydrats oder des gewöhnlichen Harnstoffs mittelst Kali. Es erzeugt sich hierbei stets Kohlensäure, die mit dem Kali verbunden bleibt.

$$\overset{\text{Cyansäure}}{C_2NO, HO} + 2\,(KO, HO) = 2\,(CO_2, KO) + \overset{\text{Ammoniak}}{NH_3}$$

$$\overset{\text{Cyans. Methyloxyd}}{C_2NO, C_2H_3O} + 2\,(KO, HO) = 2\,(CO_2, KO) + \overset{\text{Methylamin}}{C_2H_5N}$$

$$\overset{\text{Cyans. Aethyloxyd}}{C_2NO, C_4H_5O} + 2\,(KO, HO) = 2\,(CO_2, KO) + \overset{\text{Aethylamin}}{C_4H_7N}$$

$$\overset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2} + 2\,(KO, HO) = 2\,(CO_2, KO) + \overset{\text{Ammoniak}}{NH_3, NH_3}$$

$$\overset{\text{Acetylharnstoff}}{C_4H_6N_2O_2} + 2\,(KO, HO) = 2\,(CO_2, KO) + NH_3 + \overset{\text{Methylamin}}{C_2H_5N}$$

$$\overset{\text{Metacetylharnstoff}}{C_6H_8N_2O_2} + 2\,(KO, HO) = 2\,(CO_2, KO) + NH_3 + \overset{\text{Aethylamin}}{C_4H_7N}.$$

Aus der Untersuchung von Rochleder über das Caffeïn (S. 383 f.) geht hervor, dafs bei der Zersetzung desselben durch Chlor Methylamin gebildet wird; die Flüchtigkeit und der dem des Ammoniaks so ähnliche Geruch machen es wahrscheinlich, dafs diese Basen in vielen Fällen, wo sie als Zersetzungsproducte auftraten, mit Ammoniak verwechselt wurden. A. W. Hofmann hat endlich gezeigt, dafs die von Wurtz entdeckten Basen noch auf

einem anderen Wege dargestellt werden können; wir kommen hierauf weiter unten (S. 396) zurück.

Methylamin.

Das Methylamin erhält man rein durch gelindes Erhitzen des gut getrockneten salzsauren Salzes der Base mit dem doppelten Gewicht Aetzkalk und Auffangen des mittelst Aetzkali getrockneten Gases über Quecksilber. Es verdichtet sich bei etwa 0° zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch. Das Gas ist etwas schwerer als Luft; sein spec. Gewicht wurde bei 25° zu 1,13 gefunden (ber. 1,075). 1 Vol. Wasser löst bei 12° 1040 Vol., bei 25° 959 Vol. Methylamingas; es ist also von allen bekannten Gasen am reichlichsten in Wasser löslich. Von Kohle wird es, wie das Ammoniak, sogleich absorbirt; es verbindet sich auch, wie dieses, mit dem gleichen Volum salzs. und dem halben Volum kohlens. Gas. Es bläut geröthetes Lackmus, erzeugt mit Salzsäure weifse Nebel, und verbrennt in Berührung mit einem flammenden Körper mit gelblicher Flamme. Mit Kalium erhitzt zerfällt es in Cyankalium und Wasserstoff ($C_2H_5N + K = C_2NK + 5\ H$). — Die wässrige Lösung der Base riecht wie das Gas, und schmeckt ätzend, brennend; mit Jod zerfällt sie in gelöstes jodwasserstoffs. Methylamin und in ein granatrothes Pulver, welches dem Jodstickstoff entspricht. Gegen die meisten Metalloxydsalze verhält sich das Methylamin wie Ammoniak; Kupferoxydsalze geben damit einen bläulich-weifsen Niederschlag, der sich im Ueberschufs der Base mit tiefblauer Farbe löst; Kadmium-, Kobalt- und Nickelsalze werden davon gefällt, ohne dafs der Niederschlag sich im Ueberschufs wieder löst. Salpeters. Silberoxyd giebt mit Methylamin einen Niederschlag, der im Ueberschufs der Base leicht löslich ist; beim freiwilligen Verdunsten setzt diese Lösung einen schwarzen, weder durch Stofs noch beim Erhitzen explodirenden Körper ab. Chlorsilber löst sich leicht in der Base. — Das *salzs. Methylamin* stellt Wurtz durch Kochen von cyanurs. Methyloxyd mit Kali, Auffangen des

abgekühlten Gases in Wasser, Sättigen mit Salzsäure und Verdampfen dar. Es krystallisirt in irisirenden, nach dem Trocknen perlmutterglänzenden Blättchen, von der Formel C_2H_5N, HCl. Das *Methylaminplatinchlorid*, C_2H_5N, HCl, $PtCl_2$, bildet goldgelbe, in Wasser lösliche Schuppen; das *salpeters. Methylamin* durchsichtige, in Alkohol lösliche Prismen.

Aethylamin. Das Aethylamin erhält man in gleicher Weise wie die vorhergehende Base, durch Erwärmen des salzs. Salzes mit Kalk. Man verdichtet das Gas in einem erkälteten Kolben. Das Aethylamin ist eine leicht bewegliche, schon bei 18° siedende Flüssigkeit. Es riecht durchdringend ammoniakalisch, bläut geröthetes Lackmuspapier, erzeugt mit Salzsäure weifse Nebel, verbrennt mit bläulicher Flamme und mischt sich, unter Erwärmung, mit Wasser in allen Verhältnissen. Gegen Metalloxyde verhält es sich dem Methylamin ähnlich. Mit Oxaläther vermischt, setzt es bald Krystalle von Aethyloxamid, $C_6H_6NO_2$, ab. Die Analyse des Aethylamins führte zu der Formel C_4H_7N. Das *salzs. Aethylamin* ist leicht löslich in absolutem Alkohol und krystallisirt in Blättchen, die über 100° schmelzen und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarren; es ist $= C_4H_7N$, HCl. Das *Aethylaminplatinchlorid*, C_4H_7N, HCl, $PtCl_2$, stellt goldgelbe, in Wasser lösliche Schuppen dar.

Amylamin. Das cyans. Amyloxyd (durch Destillation von amylätherschwefels. Kali mit cyans. Kali erhalten) wird, nach Wurtz, durch Kochen mit Kali leicht zerlegt. Es bildet sich kohlens. Kali, während das Amylamin in Wasser gelöst übergeht. Sättigt man diese Lösung mit Salzsäure, so erhält man weifse, fettig anzufühlende, in Wasser und Weingeist lösliche, luftbeständige Schuppen des salzs. Amylamins, $C_{10}H_{13}N$, HCl. Das Platindoppelsalz, $C_{10}H_{13}N$, HCl, $PtCl_2$, krystallisirt aus kochendem Wasser in goldgelben Blättchen. Das Amylamin selbst erhält man rein durch Destillation des salzs. Salzes mit Kalk. Es ist flüssig, von brennend bitterem Geschmack und ammoniakalischem

Geruch. Seine wässrige Lösung fällt Silber- und Kupfersalze; die Niederschläge lösen sich in der überschüssigen Base; das Kupferoxydhydrat, so wie Chlorsilber, lösen sich etwas schwieriger als in Aethylamin, Methylamin oder Ammoniak.

Weitere Reihen homologer Basen.

A. W. Hofmann (1) hat in einer umfassenden Abhandlung »über die Molecular-Constitution der organischen Basen« gezeigt, dafs man nicht allein die von Wurtz entdeckten, sondern noch andere grofse Reihen homologer flüchtiger organischer Basen auf einem anderen Wege darstellen kann. Es ist ihm, durch Einwirkung der Bromide oder Jodide von Alkoholradikalen (Methyl, Aethyl und Amyl) auf Ammoniak, auf Anilin, Nitranilin u. s. w., gelungen, 1, 2 und 3 Aeq. Wasserstoff durch 1, 2, 3 Aeq. eines einzigen dieser Radicale oder mehrerer zusammengenommen zu ersetzen. Die Reihe der von Hofmann schon dargestellten und der voraussichtlich noch existirenden flüchtigen Basen homologer Natur ist fast eine unabsehbare zu nennen. Wir geben hier eine Zusammenstellung der Formeln der von Hofmann schon beschriebenen Glieder dieser interessanten Kette von Verbindungen.

Ammoniak (als Typus) H, H, H, N:

Amidbasen.	Imidbasen.	Stickstoff- (Nitryl-) Basen.
Anilin (Phenylamin) H, H, $C_{12}H_5$, N	Aethylanilin H, C_4H_5, $C_{12}H_5$, N	Diäthylanilin C_4H_5, C_4H_5, $C_{12}H_5$, N
	Methylanilin H, C_2H_3, $C_{12}H_5$, N	Methyläthylanilin C_2H_3, C_4H_5, $C_{12}H_5$, N
	Amylanilin H, $C_{10}H_{11}$, $C_{12}H_5$, N	Diamylanilin $C_{10}H_{11}$, $C_{10}H_{11}$, $C_{12}H_5$, N
		Aethylamylanilin C_4H_5, $C_{10}H_{11}$, $C_{12}H_5$, N
Chloranilin H, H, $C_{12}(H_4Cl)$, N	Aethylchloranilin H, C_4H_5, $C_{12}(H_4Cl)$, N	Diäthylchloranilin C_4H_5, C_4H_5, $C_{12}(H_4Cl)$, N
Bromanilin H, H, $C_{12}(H_4Br)$, N	Aethylbromanilin H, C_4H_5, $C_{12}(H_4Br)$, N	
Nitranilin H, H, $C_{12}(H_4NO_4)$, N	Aethylnitranilin H, C_4H_5, $C_{12}(H_4NO_4)$, N	
Aethylamin H, H, C_4H_5, N	Diäthylamin H, C_4H_5, C_4H_5, N	Triäthylamin C_4H_5, C_4H_5, C_4H_5, N.

(1) Philos. Transact. 1850, I, 93; vorläuf. Mittheil. Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 91; J. pr. Chem. XLVIII, 243; Instit. 1849, 258; Compt. rend. XXIX, 184.

Diese Zusammenstellung ist am besten geeignet, bei möglichster Kürze ein treues Bild von dem Zusammenhang der Glieder unter sich und von der molecularen Anordnung ihrer Elemente zu verschaffen. Wir lassen nun die Beschreibung der Darstellung und wichtigsten Eigenschaften derselben folgen.

Aethylamin.

Bromäthyl wirkt in der Kälte auf wässriges Ammoniak nur sehr langsam ein; in einer weingeistigen Lösung von Ammoniak setzt sich nach 24 Stunden ein reichlicher Niederschlag von Bromammonium ab, während die Mutterlauge bromwasserstoffs. Aethylamin neben freier Base enthält. Schmilzt man concentrirtes Ammoniak mit überschüssigem Bromäthyl in eine 2 Fufs lange Verbrennungsröhre ein und taucht die Mischung in siedendes Wasser, so geht die Zersetzung unter lebhaftem Sieden rasch vor sich; sie ist beendet, wenn bei viertelstündigem Sieden das Volum des Bromäthyls nicht mehr abnimmt. Die Röhre enthält jetzt bromwasserstoffs. Aethylamin, aus welchem durch Destillation mit Kali die Base mit allen den Eigenschaften gewonnen wird, wie sie von Wurtz (S. 395) beschrieben sind. Hofmann hat ihre Identität mit dem Aethylamin durch die Analyse des Platindoppelsalzes festgestellt. Ihre Bildung erklärt sich aus der Gleichung $H_3N + C_4H_5Br = C_4H_7N, HBr$.

Diäthylamin.

Das Aethylamin liefert, in gleicher Weise mit überschüssigem Bromäthyl behandelt, nach wenigen Stunden bromwasserstoffs. Diäthylamin, das sich aus der gelben wässrigen Lösung in Nadeln absetzt; bei Destillation mit Kali geht die (mit Butyramin, S. 392, isomere) Base als sehr flüchtige, leicht entzündliche, stark alkalische, in Wasser äufserst lösliche Flüssigkeit über. Die Analyse des in orangerothen Körnern krystallisirenden Platindoppelsalzes ergab für die Base die Formel $C_8H_{11}N = C_4H_5, C_4H_5, H, N$.

Triäthylamin.

Eine concentrirte Auflösung von Diäthylamin erstarrt, mit Bromäthyl gemischt, nach kurzem Sieden zu einer Masse von langen faserigen Krystallen von bromwasser-

Triäthylamin.

stoffs. Triäthylamin, aus welchem die Base durch Destillation mit Kali als farblose, leichte, stark alkalische Flüssigkeit gewonnen wird, die noch sehr flüchtig und entzündlich, aber etwas weniger leicht in Wasser löslich ist, als die vorhergehende. Das Platindoppelsalz schiefst in grofsen, regelmäfsigen, prachtvoll orangerothen, rhombischen Krystallen an. Seine Analyse führte für die Base zur Formel $C_{12}H_{15}N = C_4H_5, C_4H_5, C_4H_5, N$. — Behandelt man Triäthylamin mit Bromäthyl, so entstehen, neben den faserigen Krystallen von bromwasserstoffs. Triäthylamin, weifse, undurchsichtige Körner, deren nähere Untersuchung von Hofmann versprochen ist. — Hofmann hält es nicht für unwahrscheinlich, dafs Phosphor- und Arsenwasserstoff gegen die Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der Alkoholradicale ein ähnliches Verhalten wie Ammoniak zeigen werden; die von P. Thénard (1) entdeckte Verbindung C_6H_9P entspräche in der Methylreihe dem Triäthylamin. (Vgl. Frankland's Ansichten bei Jodäthyl.)

Aethylanilin.

Anilin liefert, mit überschüssigem Bromäthyl gelinde erwärmt, flache vierseitige Tafeln von bromwasserstoffs. Aethylanilin; bei Anilinüberschufs bleibt diese Base in der Mutterlauge, während bromwasserstoffs. Anilin in prismatischen Krystallen anschiefst. — Das Aethylanilin erhält man im reinen Zustande durch Zersetzung des bromwasserstoffs. Salzes mit concentrirter Kalilauge und Rectification der abgeschiedenen, über Kalihydrat getrockneten Base. Es ist ein farbloses, das Licht stark brechendes, bei Licht- und Luftzutritt rasch braun werdendes Oel, das dem Anilin sehr ähnlich riecht. Es siedet constant bei 204° und hat ein spec. Gew. von 0,954 bei 18°. Mit Chlorkalk zeigt es nicht die violette Färbung wie Anilin; seine sauren Lösungen färben aber Fichtenholz gelb; mit trockner Chromsäure entflammt es sich. Seine Formel ist $C_{16}H_{11}N = C_{12}H_5, C_4H_5, H, N$. Die Aethylanilinsalze sind sehr

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 645.

leicht löslich, schwieriger aus Wasser als aus Alkohol krystallisirbar. Das *bromwasserstoffs. Aethylanilin*, $C_{16}H_{11}N$, HBr, schiefst beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Auflösung in grofsen, sehr regelmäfsigen Tafeln an, die bei gelindem Erhitzen in glänzenden Nadeln sublimiren, bei raschem Erhitzen aber in Anilin und in Bromäthyl zerfallen. Das *Aethylanilinplatinchlorid*, $C_{16}H_{11}N$, HCl, $PtCl_2$, ist leichter löslich als die entsprechende Anilinverbindung; es krystallisirt in gelben, oft zolllangen Nadeln. — Gold- und Quecksilberchlorid geben gelbe, ölartige, leicht zersetzbare Niederschläge mit der Base. Brom bildet damit zwei krystallinische Verbindungen, wovon die eine basisch, die andere indifferent ist. Beim Einleiten von Cyan in die alkoholische Lösung der Base entstehen kurze gelbe Prismen, wahrscheinlich von *Cyanäthylanilin*, Cy, $C_{16}H_{11}N$. Chlorcyan wird, unter Erwärmung, rasch von Aethylanilin absorbirt, indem ein harzartiges Gemenge von einem neutralen Oel und dem salzs. Salz einer flüchtigen ölartigen Base entsteht. Phosgengas erzeugt, neben salzs. Aethylanilin, eine flüssige, nicht weiter untersuchte Verbindung.

Aethylanilin.

Bei mehrtägiger Erwärmung von Aethylanilin mit einem grofsen Ueberschufs von Bromäthyl setzen sich grofse vierseitige Tafeln von bromwasserstoffs. Diäthylanilin ab, während in der Mutterlauge nur gefärbtes Bromäthyl bleibt. Die in gleicher Weise wie das Aethylanilin abgeschiedene und diesem sehr ähnliche Base siedet bei 213,5°; ihr spec. Gew. ist 0,939 bei 18°; sie ist unveränderlich an der Luft und verhält sich gegen Chlorkalk und Fichtenspäne wie Aethylanilin. Die Analyse führte zur Formel $C_{20}H_{15}N = C_{12}H_5, C_4H_5, C_4H_5$, N. Das *bromwasserstoffs. Diäthylanilin*, $C_{20}H_{15}N$, HBr, sublimirt bei gelindem Erhitzen unzersetzt, wie das entsprechende Aethylanilinsalz; bei raschem Erhitzen zerfällt es in Bromäthyl und in Aethylanilin; das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{15}N$, HCl, $PtCl_2$, ist in Wasser und Alkohol nicht ganz so leicht löslich, als das entsprechende Aethylanilinsalz. — Diäthylanilin scheint

Diäthylanilin.

durch längere Einwirkung von Bromäthyl keine weitere Veränderung zu erleiden.

Aethylchlor-anilin.

Eine Auflösung von Chloranilin in Bromäthyl setzt sich bei mehrtägigem Erwärmen in das bromwasserstoffs. Salz einer gelben ölartigen Base um, die Hofmann für Aethylchloranilin, $C_{16}H_{10}ClN$ hält; mit überschüssigem Bromäthyl 2 Tage auf 100° erhitzt geht diese, unter Aufnahme eines zweiten Aeq. Aethyl, in *Diäthylchloranilin*, $C_{20}H_{14}ClN$, über, dessen Platindoppelsalz 25,3 pC. Platin (gef. 24,5 pC.) enthält. Beide Basen erstarren nicht in der Kälte, riechen nach Anis und bilden leichtlösliche Salze. Bromanilin verhält sich gegen Bromäthyl ähnlich.

Aethyl-nitranilin.

Eine Auflösung von Nitranilin in Bromäthyl zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher in der Siedehitze, zu bromwasserstoffs. Aethylnitranilin, das sich in grofsen blafsgelben Krystallen abscheidet. Alkalien fällen daraus die Base als braunes Oel, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Das Aethylnitranilin ist leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer löslich in siedendem Wasser, aus welchem es sich in sternförmig gruppirten gelben Krystallen absetzt. Seine Salze sind ebenso leicht löslich, als die entsprechenden Nitranilinsalze. Die Analyse des Platindoppelsalzes führte zur Formel $C_{16}H_{10}N_2O_4$, HCl, $PtCl_2$ (gef. 26,23, ber. 26,51 pC. Platin).

Methylanilin.

Mit Brommethyl erstarrt das Anilin rasch zu einer krystallinischen Masse von bromwasserstoffs. Methylanilin; Jodmethyl erwärmt sich mit Anilin so stark, dafs die Mischung ins Sieden kommt. Die aus dem brom- oder jodwasserstoffs. Salze abgeschiedene Base ist ein durchsichtiges, bei 192° siedendes Oel, das sich mit Chlorkalk noch blau färbt, obwohl schwächer als Anilin; es riecht eigenthümlich, etwas verschieden von Anilin. Seine Salze sind weniger löslich als die Aethylanilinsalze. Die Analyse des leicht zersetzbaren Methylanilinplatinchlorids führte für die Base zur Formel $C_{14}H_9N = C_{12}H_5, C_2H_3, H, N$ (gefunden wurden 31,55 pC. Platin; es berechnen sich 31,52 pC.).

Methyläthylanilin.

Eine Mischung von Jodmethyl mit Aethylanilin wird bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° zu einer krystallinischen Verbindung. Die darin enthaltne Base riecht wie die vorhergehende und wirkt nicht mehr auf Chlorkalk; ihre Salze sind so leicht löslich, dafs sie kaum krystallisiren; selbst das Platindoppelsalz bildet ein gelbes Oel. Hofmann nimmt an, sie sei $C_{18}H_{13}N = C_{12}H_5, C_4H_5, C_2H_3, N$.

Amylanilin.

Eine Mischung von Anilin mit Bromamyl setzt nach einiger Zeit prachtvolle Krystalle von bromwasserstoffs. Anilin ab, während Amylanilin in der Mutterlauge bleibt; bei überschüssigem Bromamyl und Erhitzen im Wasserbad wird alles Anilin in bromwasserstoffs. Amylanilin verwandelt. Das Amylanilin ist eine farblose, bei gewöhnlicher Temperatur angenehm rosenartig, beim Erhitzen aber nach Fuselöl riechende Flüssigkeit. Es siedet constant bei 258° (um 3 $\times$ 18° höher als Aethylanilin). Seine Salze mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Oxalsäure sind ziemlich schwerlöslich und fettig anzufühlen; mit Wasser erhitzt schmelzen sie zu einem aufschwimmenden Oel. Das Platindoppelsalz ist gelb, salbenartig. Die Zusammensetzung der Base ist $C_{22}H_{17}N = C_{12}H_5, C_{10}H_{11}, H, N$.

Diamylanilin.

Amylanilin erstarrt nach mehrtägigem Erhitzen mit Bromamyl; die daraus abgeschiedene Base ist der vorhergehenden sehr ähnlich; sie siedet zwischen 275 und 280°. Ihre Salze sind schwerlöslich. Nach der Analyse des Platindoppelsalzes ist sie $C_{32}H_{27}N = C_{12}H_5, C_{10}H_{11}, C_{10}H_{11}, N$.

Amyläthylanilin.

Amyläthylanilin entsteht aus Amylanilin und Bromäthyl bei zweitägigem Erhitzen im Wasserbad. Es ist ein farbloses, bei 262° siedendes Oel. Das salzs. und das bromwasserstoffs. Salz krystallisiren leicht; das Platindoppelsalz bildet eine orangegelbe, krystallinische Masse. Die Analyse des letztern ergab für die Base die Formel $C_{26}H_{21}N = C_{12}H_5, C_{10}H_{11}, C_4H_5, N$. Durch Einwirkung von Bromamyl auf Aethylanilin wird dieselbe Base mit ganz gleichen Eigenschaften erhalten; ihr bromwasserstoffs. Salz zerfällt bei der Destillation in Aethylanilin und Bromamyl.

Hofmann macht noch auf die grofse Zahl isomerer Verbindungen aufmerksam, welche hiermit bekannt werden. Toluidin ist mit Methylanilin ($C_{14}H_9N$) isomer, aber nach den Eigenschaften ganz verschieden; ebenso Cumidin und Methyläthylanilin ($C_{18}H_{13}N$) u. a.; ferner Aethylamin und Dimethylamin (C_4H_7N), Butyramin und Diäthylamin ($C_8H_{11}N$), u. s. w.

Nitromesidin.

Durch Zersetzung des, mit dem Dinitrocumol isomeren, Dinitromesitilols $C_{18}H_{10}(NO_4)_2$ mittelst Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung, erhielt Maule (1) eine organische Base, welche er *Nitromesidin* nennt. Sie hat, wie das Nitrocumidin, die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_4 = C_{18}H_{12}(NO_4)N$. Sie bildet lange, goldgelbe Nadeln, die schon unter 100° schmelzen, bei 100° ohne Zersetzung sich verflüchtigen, und sich leicht in Alkohol und Aether lösen. Ihre Lösungen sind neutral und schmecken unangenehm bitter. Die Nitromesidinsalze sind löslich in Alkohol, reagiren sauer und werden meist schon durch Wasser zersetzt. *Salzsaures Nitromesidin*, $C_{18}H_{12}N_2O_4$, HCl (bei 100°), krystallisirt in farblosen Nadeln; *Nitromesidinplatinchlorid*, $C_{18}H_{12}N_2O_4$, HCl, $PtCl_2$, fällt beim Vermischen gesättigter Lösungen von salzs. Nitromesidin und Platinchlorid in gelben Krystallgruppen nieder; das *schwefels. Salz* bildet weifse, seidenglänzende, durch Wasser leicht zersetzbare Krystalle; *phosphors. Nitromesidin*, 3 $C_{18}H_{12}N_2O_4$, 3 HO, PO_5 (bei 100°), krystallisirt in orangegelben Blättern. — Mit Brom bildet Nitromesidin unter heftiger Einwirkung eine dunkle ölartige Substanz, während Nitrocumidin unter denselben Verhältnissen einen festen krystallinischen Körper erzeugt. Eine alkoholische Lösung der Base giebt mit Chlor eine feste, in heifsem Aether lösliche Masse. — Trinitromesitilol, $C_{18}H_9(NO_4)_3$, zersetzt sich schwierig mit Schwefelwasserstoff, wobei ebenfalls ein basischer Körper entsteht.

(1) Chem. Soc. Qu. J. II, 116; Ann. Ch. Pharm. LXXI, 137; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 69.

Jodmethyl.

Hinsichtlich der Zersetzung des Jodmethyls durch Zink vergl. bei Jodäthyl.

Salicyls. Methyloxyd. Anisol.

Durch Destillation des salicyls. Methyloxyds oder der damit isomeren Anissäure ($C_{16}H_8O_6$) mit überschüssigem Baryt stellte Cahours früher (1) eine als *Anisol* bezeichnete Verbindung $C_{14}H_8O_2$ dar, über welche er jetzt neue Untersuchungen mitgetheilt hat (2). — Das Anisol, aus welcher der beiden Substanzen es dargestellt wurde, ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch und 0,991 spec. Gew. bei 15°; es kocht bei 152°. — Es bildet mit einem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure eine in Wasser vollständig lösliche Mischung; durch Sättigen der sauren Flüssigkeit mit kohlens. Baryt erhält man eine Verbindung, welche bei dem Abdampfen des Filtrats in weifsen glänzenden Blättchen sich abscheidet. Bei Behandlung des Anisols mit rauchender, indefs nicht im Ueberschufs angewendeter, Schwefelsäure bildet sich dieselbe Säure, aber aus der sauren Mischung fällt Wasser krystallinische Flocken, welche aus der alkoholischen Lösung in Form feiner Nadeln krystallisiren. — Mit Chlor und mit Brom bildet das Anisol krystallisirbare Substitutionsproducte. — Setzt man rauchende Salpetersäure in kleinen Portionen zu Anisol, welches durch umgebendes Eis kalt erhalten wird, so bildet sich eine schwarzblaue, ölartige Flüssigkeit, welche man durch Waschen mit kalihaltigem Wasser reinigt, mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammenstehen läfst, und dann vorsichtig destillirt; unverändert-

(1) Ann. ch. phys. [3] X, 327. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 439; J. pr. Chem. XLIX, 262; im Ausz. Compt. rend. XXVIII, 381; Instit. 1849, 89; J. pr. Chem. XLVII, 423; Pharm. Centr. 1849, 808; Phil. Mag. [3] XXXIV, 476. In diesem Auszug giebt Cahours noch gelegentlich an, dafs die beiden Einwirkungsproducte von rauchender Salpetersäure auf Toluol, das flüssige Nitrotoluol und das krystallinische Dinitrotoluol, mit alkoholischer Lösung von Schwefelammonium Basen hervorbringen. Wie das erstere Toluidin bildet, so bildet das zweite *Nitrotoluidin*, $C_{14}H_8(NO_4)N$.

Salicyls. Methyloxyd. Anisol.

tes Anisol geht zuerst über; dann *Nitranisol*, $C_{14}H_7(NO_4)O_2$, eine amberfarbige Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist, von wässrigem Kali selbst in der Wärme nicht angegriffen wird, durch gelinde erwärmte Schwefelsäure gelöst und durch Wasserzusatz unverändert wieder abgeschieden wird, und bei dem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure zu Dinitranisol und Trinitranisol wird. *Dinitranisol*, $C_{14}H_6(NO_4)_2O_2$, bildet sich sogleich bei dem Behandeln des Anisols mit rauchender Salpetersäure, wenn man die Mischung einige Minuten kochen läfst, und war von Cahours schon früher (1) durch Behandlung von Anissäure mit rauchender Salpetersäure dargestellt worden (vergl. unten S. 406); *Trinitranisol*, $C_{14}H_5(NO_4)_3O_2$, bildet sich auch bei der Behandlung des Anisols mit einer Mischung gleicher Theile rauchender Salpeter- und Schwefelsäure, und war von Cahours gleichfalls schon früher durch die Einwirkung dieser Säuremischung auf Anissäure dargestellt worden (2).

Bei der Behandlung des *Nitranisols* mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium wird Schwefel abgeschieden und eine Basis, *Anisidin*, gebildet; die alkoholische Lösung wird bei gelinder Wärme abgedampft, zu der auf ⅓ oder ¼ des ursprünglichen Volums concentrirten braunen Flüssigkeit Salzsäure in geringem Ueberschufs gesetzt, etwas Wasser zugefügt, vom Schwefel abfiltrirt, das braungelbe Filtrat bei gelinder Wärme zur Krystallisation eingedampft, die auskrystallisirten Nadeln von salzs. Anisidin mit Fliefspapier getrocknet und mit concentrirter Kalilauge destillirt, wo das Anisidin mit den Wasserdämpfen ölartig übergeht und bei dem Erkalten erstarrt. Seine Zusammensetzung ist $C_{14}H_9NO_2$; es unterscheidet sich von dem Toluidin nur durch den Mehrgehalt von 2 At. Sauerstoff. Es giebt mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Oxalsäure krystallisirbare Salze, und seine salzs. Lösung mit Platin-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 586. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 587.

chlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. — Eine alkoholische Lösung von *Dinitranisol* wird durch Schwefelammonium rasch angegriffen; aus der vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirten, bei gelinder Wärme auf ½ eingedampften, dann mit schwach überschüssiger verdünnter Salzsäure zum Sieden erhitzten und nochmals filtrirten Flüssigkeit fällt Ammoniak einen röthlichen krystallinischen Niederschlag, welcher mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. So erhält man *Nitranisidin*, $C_{14}H_8(NO_4)NO_2$, in granatrothen, glänzenden Nadeln; es löst sich nicht in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Wasser, leicht in Aether; es bildet mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure krystallisirbare Salze; in gelinder Wärme schmilzt es, allmälig stärker erhitzt stöfst es gelbe Dämpfe aus, welche zu feinen gelben Nadeln erstarren; rauchende Salpetersäure verwandelt es in eine zähe, nicht mehr basische Masse; Brom wirkt in derselben Weise darauf ein. Salzs. Nitranisidin, $C_{14}H_8(NO_4)NO_2$, HCl, krystallisirt aus der Lösung der Basis in siedender Salzsäure in bräunlichen Nadeln, welche durch Auspressen zwischen Fliefspapier und mehrmaliges Umkrystallisiren fast farblos erhalten werden können; es ist wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. Aus der Mischung von heifsen Lösungen dieses Salzes und von Platinchlorid setzt sich bei dem Erkalten das Doppelsalz $C_{14}H_8(NO_4)NO_2$, HCl + $PtCl_2$ in bräunlich-orangefarbenen Nadeln ab. Das bromwasserstoffs. Salz ist dem salzs. entsprechend zusammengesetzt, und krystallisirt gleichfalls in Nadeln; ebenso krystallisirt das schwefels. Salz, $C_{14}H_8(NO_4)NO_2$, HO, SO_3, und das entsprechend zusammengesetzte salpeters. Salz, welche beide durch Lösen der Basis in verdünnter schwach erwärmter Säure dargestellt wurden. Werden Krystalle von Nitranisidin zu Chlorbenzoyl gebracht, so findet in der Kälte keine Einwirkung statt; bei allmälig erhöhter Temperatur bildet sich Salzsäure und eine dem Benzamid oder Benzanilid analoge Verbindung, *Nitrobenzanisidid*, $C_{28}H_{12}(NO_4)NO_4$; man er-

Salicyls. Methyloxyd. Anisol.

hält dieses durch Ausziehen des Products mit reinem Wasser, Salzsäure und alkalischem Wasser, und Umkrystallisiren des Rückstands aus siedendem Alkohol in kleinen verfilzten blonden Nadeln, welche in Wasser gar nicht, in Aether wenig löslich sind, in der Wärme schmelzen und sich verflüchtigen, und von Schwefelsäure in gelinder Wärme mit rothbrauner Farbe gelöst werden. Chlorcinnamyl giebt mit Nitranisidin in gleicher Weise *Nitrocinnanisidid*, $C_{32}H_{14}(NO_4)NO_4$, als kleine gelbliche Nadeln; Chlorcumyl und Chloranisyl geben gleichfalls analoge Verbindungen. — *Trinitranisol* bildet bei dem Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium eine blutrothe Flüssigkeit, welche bald dunkelbraun wird und zuletzt zu einer Masse gesteht; man erwärmt zum Sieden, dampft auf etwa ½ ein, setzt verdünnte Salzsäure im Ueberschufs zu, läfst sieden, filtrirt, und fällt aus dem bräunlichen Filtrat durch Ammoniak dunkelrothe Flocken, welche gewaschen und getrocknet ein unkrystallinisches rothes Pulver geben. Dieses ist *Dinitranisidin*, $C_{14}H_7(NO_4)_2NO_2$; es löst sich fast gar nicht in kaltem, wenig in siedendem Wasser, wenig in kaltem, ziemlich in heifsem Alkohol, wenig in heifsem Aether; aus beiden letzteren Lösungen krystallisirt es in violetten Nadeln. Mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure (bei Vermeidung eines Ueberschusses derselben) bildet es lösliche und krystallisirbare Salze, welche durch Wasser, unter Abscheidung der Basis, zersetzt werden; durch rauchende Salpetersäure wird es bei der Siedehitze heftig angegriffen, und in eine bräunlichgelbe harzartige Masse verwandelt, die sich in Kali mit brauner Farbe löst.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Anissäure oder Nitranissäure bildet sich neben Dinitranisol oder Trinitranisol auch eine krystallisirbare Säure, *Chrysanissäure*; um viel von dieser Säure zu erhalten, läfst man trockne Nitranissäure mit dem 2½- bis 3fachen Gewicht rauchender Salpetersäure ¼ bis ½ Stunden gelinde sieden, und giefst die Flüssigkeit in das 15- bis 20fache Volum

Salicyls. Methyloxyd. Anisol.

Wasser; es scheidet sich eine Mischung von Chrysanissäure mit Dinitranisol oder Trinitranisol als gelbes Oel ab, welches bald erstarrt; das Abgeschiedene wird gepulvert, die Chrysanissäure mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, der Auszug zur Krystallisation gebracht, das auskrystallisirte Ammoniaksalz in Wasser gelöst und mit verdünnter Salpetersäure zersetzt, und die gefällten gelben Flocken von Chrysanissäure mit Wasser gewaschen, alsbald auf einem porösen Körper und zwischen Fliefspapier getrocknet, und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. So erhält man die Chrysanissäure in kleinen, glänzenden, goldgelben, rhombischen Blättchen; sie ist $C_{14}H_5N_3O_{14}$ und also isomer mit dem Trinitranisol; sie löst sich nicht merklich in kaltem, wenig in siedendem Wasser, kaum in kaltem, reichlich in siedendem Alkohol, auch in Aether; sie schmilzt in mäfsiger Wärme und stöfst bei dem Erhitzen gelbe, sich zu glänzenden Blättchen condensirende Dämpfe aus; mit concentrirter Salpetersäure gekocht wird sie zu Pikrinsäure, mit Chlorkalk destillirt bildet sie viel Chlorpikrin. Mit Kali genau neutralisirt, bildet sie ein leichtlösliches Salz, welches durch mehr Kali zu einer braunen Masse zersetzt wird. Aus ihrer Auflösung in verdünntem Ammoniak krystallisirt das Ammoniaksalz in kleinen braunen Nadeln, $NH_4O, C_{14}H_4N_3O_{13}$; die Lösung dieses Salzes giebt mit Kupferoxydsalzen einen gallertartigen grüngelben, mit Eisenoxydsalzen einen hellgelben, mit Zinkoxydsalzen einen hellgelben, mit Quecksilberchlorid (bei Anwendung concentrirter Lösungen) einen rothgelben, mit essigs. Bleioxyd einen chromgelben flockigen Niederschlag; mit salpeters. Silberoxyd gelbe Flocken $AgO, C_{14}H_4N_3O_{13}$. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure, Kochen der Flüssigkeit, Zusatz von Wasser, Waschen des entstehenden Niederschlags mit ammoniakalischem und dann mit reinem Wasser und Umkrystallisiren desselben aus siedendem Alkohol erhält man des chrysaniss. Aethyloxyd, $C_4H_5O, C_{14}H_4N_3O_{13}$, in glänzenden goldgelben Blättern.

Salicyls-Methyloxyd. Anisol.

Werden Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in abgekühltes Anisol geleitet, so wird die Flüssigkeit dick; bei Zusatz von Wasser schwimmt das unzersetzte Anisol oben auf, Sulfanisolsäure bleibt gelöst, und *Sulfanisolid*, $C_{14}H_7SO_4$, scheidet sich in feinen Nadeln ab; aus Alkohol umkrystallisirt bildet es silberglänzende Nadeln, die bei gelinder Erwärmung schmelzen, bei stärkerer sublimiren, und sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Sulfanisolsäure lösen.

Chloroform.

Soubeiran und Mialhe (1) haben Untersuchungen angestellt über den Unterschied des mit Holzgeist und des mit Weingeist bereiteten Chloroforms (2); das erstere riecht brenzlich und ekelerregend, es ist specifisch leichter (1,413) als das letztere (1,496 bei 12°), und verursacht bei dem Einathmen Unwohlsein. — Das aus Holzgeist bereitete Chloroform ist nach ihnen mit einem empyreumatisch riechenden, chlorhaltigen, mit rufsender Flamme brennenden Oele verunreinigt, von welchem sie bis zu 30 Grm. aus 500 Grm. Chloroform abscheiden konnten; dieses Oel ist leichter als Wasser, es beginnt bei 85° zu sieden, aber der Siedepunkt steigt bis 133°. Durch blofse Rectification ist dieses Oel nicht vollkommen abscheidbar; durch Rectification mit concentrirter Schwefelsäure wird es gröfstentheils, indefs nicht ganz vollständig, zerstört. — Bei der Bereitung des Chloroforms aus Weingeist bildet sich gleichfalls ein ähnliches Oel, aber in geringerer Menge; 20 Kilogr. Chloroform gaben bei der Rectification im Wasserbad nur 40 Grm. desselben als Rückstand; dieses Oel ist schwerer als Wasser, riecht anders als das bei der Bereitung des Chloroforms aus Holzgeist sich bildende, und hat einen zwischen 68 und

(1) J. pharm. [3] XVI, 5; Ann. Ch. Pharm. LXXI, 225; J. pr. Chem. XLVIII, 86; Pharm. Centr. 1849, 711. — (2) Ueber Chloroformbereitung aus Weingeist hat Carl (Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 118) Mittheilungen gemacht, über die Prüfung desselben Dorvault (J. chim. méd. [3] V, 41); eine Zusammenstellung verschiedener Vorschriften für die Bereitung desselben findet sich Ann. Ch. Pharm. LXXII, 94.

117° sich ändernden Siedepunkt. — Sie machen ferner darauf aufmerksam, dafs das Chloroform durch seine Verdampfungskälte fest wird, wenn man es auf ein doppeltes Filter giefst; das an den Rändern des Filters verdampfende Chloroform läfst den zurückbleibenden Theil in weifsen Büscheln gefrieren.

Alkohol.

Despretz (1) beobachtete, dafs absoluter Alkohol, welcher von flüssigem Stickoxydul und aufserhalb noch nach allen Seiten von einem Gemenge aus fester Kohlensäure und Aether umgeben war, unter der Glocke der Luftpumpe dickflüssig wurde und einmal sogar an der Oberfläche erstarrt zu sein schien.

Bussy (2) hat Conaty's (3) Vorrichtung, den Alkoholgehalt einer Mischung durch den Siedepunkt zu bestimmen, beschrieben, ebenso Silbermann's (4) Apparat, denselben durch die Ausdehnung zu ermitteln; vermittelst der ersteren kann man nach ihm den Alkoholgehalt auf 1 pC. genau finden. Einen Apparat, den Alkoholgehalt einer Mischung durch die Ausdehnung zu ermitteln, hat auch Makins (5) beschrieben. Wir müssen auf die Abhandlungen verweisen.

Alkoholate.

Untersuchungen über Alkoholate, deren Existenz durch Einbrodt (6) bezweifelt worden war, hat Chodnew (7) angestellt. — Durch Auflösen von entwässerter salpeters. Magnesia in Alkohol von 0,795 bei 20°, Kochen der Lösung, Filtriren in kochendheifsem Zustand und Abkühlenlassen des Filtrats in wohlverschlossnem Gefäfse erhielt Chodnew eine weifse, margarinähnliche, in der Wärme schmelzbare Masse, welche zwischen Filtrirpapier möglichst ausgeprefst die Zusammensetzung MgO, $NO_5 + 3\ C_4H_6O_2$

(1) In der S. 256 angef. Abhandlung. — (2) J. pharm. [3] XV, 89. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 683. — (4) Daselbst, 684. — (5) Chem. Soc. Qu. J. II, 224. — (6) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 684. — (7) Petersb. Acad. Bull. VIII, 137; Ann. Ch. Pharm. LXXI, 241; J. pr. Chem. XLIX, 107; Pharm. Centr. 1849, 857. 865.

Alkoholate. ergab; wenn eine Lösung von wasserfreier salpeters. Magnesia in Alkohol an der Luft verdunstete, wurde stets Feuchtigkeit angezogen und krystallisirte zuletzt sechsfach-gewässertes Salz. — Aus einer gesättigten Lösung von Chlorcalcium in heifsem Alkohol von 0,795 spec. Gew. bei 20° (der etwa 1 pC. Wasser enthält) bildeten sich bei dem Abkühlen keine Krystalle; die zur Syrupconsistenz abgedampfte Flüssigkeit gab bei dem Erkalten eine feste weifse Masse, welche zwischen Fliefspapier ausgeprefst weich und zerfliefslich war, und 60,6 pC. Chlorcalcium enthielt. Eine Lösung von Chlorcalcium in Alkohol von 0,795 spec. Gew. bei 20° wurde bei dem Stehen über Schwefelsäure im luftleeren Raume nach einigen Tagen dick- und zähflüssig ohne Krystalle abzusetzen; durch Abkühlen eines Theils derselben in Eis wurde eine krystallinische talgartige Masse erhalten, welche möglichst ausgeprefst die Zusammensetzung $3\ CaCl + 2C_4H_6O_2 + 2\ HO$ (mit 60,4 pC. Chlorcalcium) zeigte; der andere Theil wurde bei fortgesetztem Verweilen im luftleeren Raume nach 12 Tagen trocken und fest, und enthielt dann 60,5 pC. Chlorcalcium. Durch Auflösen von Chlorcalcium in warmem Alkohol von 0,790 spec. Gew. bei 23°, rasches Abfiltriren der Lösung und Abkühlen des Filtrats in Eis wurde eine krystallinische, weiche, weifse Substanz erhalten, welche wohl ausgeprefst die Zusammensetzung $CaCl + 2\ C_4H_6O_2$ zeigte.

Aether. Soubeiran (1) hat einen Apparat zur Darstellung des Aethers im Grofsen beschrieben, bei welchem sogleich rectificirter Aether erhalten wird, indem (ähnlich wie in den neueren Apparaten für Branntweindestillation) die ersten Condensationsgefäfse hinlänglich warm zur Verdampfung des reinen Aethers werden. Er empfiehlt, die Temperatur der ätherbildenden Mischung bei 130° constant zu erhalten; bei 140° bilde sich fortwährend ein gasförmiger Kohlenwasserstoff.

(1) J. pharm. [3] XVI, 321.

Aether.

Mohr (1) hat sich gegen die Aethyltheorie ausgesprochen, und eine bessere Erklärung der Aetherbildung zu geben gesucht. 1 At. Weingeist und 2 At. Schwefelsäure geben nach ihm 1 At. Wasser und eine Verbindung von $C_4H_5O_2$ (von ihm *Aldid* genannt) und S_2O_6; die Verbindung $C_4H_5S_2O_7$ zerfällt bei stärkerer Erwärmung an den heifsesten Stellen des Gefäfses in Aether C_4H_5O und Schwefelsäure 2 SO_3, welche letztere an kühleren Stellen der Mischung wieder mit Weingeist Aldidunterschwefelsäure $C_4H_5S_2O_7$ bildet. Bei der Bildung von Aetherarten sauerstoffhaltiger Säuren verliert der Weingeist 1 At. Wasserstoff, die hypothetisch-wasserfreie Säure 1 At. Sauerstoff; es bildet sich 1 At. Wasser und die Rückstände treten zu Aether zusammen. Bei der Bildung von Aetherarten mit Wasserstoffsäuren treten im Alkohol 1 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff zu Wasser zusammen, und 1 At. Sauerstoff des Weingeists tritt zu dem 1 At. Wasserstoff der Säure; es bilden sich 2 At. Wasser und Aether. Mohr bekennt sich zu der zuerst von Poggendorff (2) ausgesprochnen, aber nach Mohr's Meinung nicht weiter verfolgten Ansicht, die zusammengesetzten Aether als amidartige Körper zu betrachten; er erkennt Oxamid, Essigäther und Aehnliches, Sulfammon, Harnstoff und Schiefsbaumwolle als amidartige Körper an.

Jodäthyl; Zersetzung durch Metalle.

Frankland (3) hat Untersuchungen über die Isolirung der organischen Radikale mitgetheilt; zunächst hat er die Zersetzung des Jodäthyls durch Metalle unter starkem Druck und erhöhter Temperatur studirt. Das angewandte Jodäthyl war erhalten durch Uebergiefsen von 7 Th. Phos-

(1) Arch. Pharm. [2] LVIII, 150. 259; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 513. — (2) Pogg. Ann. XXXVII, 75. — (3) Ueber die Isolirung des Aethyls; Inauguraldissertation, Marburg 1849; Ann. Ch. Pharm. LXXI, 171; Chem. Soc. Qu. J. II, 263; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 97; J. pharm. [3] XVII, 146. Gerhardt (Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 11) bestreitet, dafs den von Frankland als Aethyl und Methyl benannten Gasen die Bezeichnung als Radikale zukomme.

Jodäthyl; Zersetzung durch Metalle.

phor mit 35 absolutem Alkohol in einem mit eiskaltem Wasser umgebenen Gefäfse, allmäligen Zusatz von 23 Jod, Destilliren der von dem Rückstand abgegossenen Flüssigkeit im Wasserbad, Waschen des Destillats und Versetzen desselben mit Jod bis es schwach gefärbt blieb, Trocknen über Chlorcalcium und wiederholte Rectification über ein Gemenge von Chlorcalcium, Quecksilber und Bleioxyd; bei dem Sieden desselben (Barometerstand = 746^{mm},5) zeigte das Thermometer mit der Kugel im Dampf 71°,6, mit der Kugel in der Flüssigkeit 72°,2; das spec. Gew. war 1,9464 bei 16°. Die Einwirkung von Metallen auf Jodäthyl oder eine Mischung desselben mit andern Flüssigkeiten wurde in der Art eingeleitet, dafs Frankland die Metalle in fein zertheiltem Zustande in eine unten zugeschmolzene starke Glasröhre brachte, die Glasröhre am obern Theil fein auszog und umbog, die Flüssigkeit in die Glasröhre durch Erwärmen und Abkühlen der letztern eintreten liefs, nach dem Auspumpen der Luft aus der Glasröhre die letztere am ausgezognen Theile abschmolz, und dann in einem Oelbad erhitzte.

Die Zersetzung von reinem Jodäthyl durch Zink beginnt bei etwa 150°; an das Zink und das Glas setzen sich weifse Krystalle an, während eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von etwa dem halben Volum des angewendeten Jodäthyls zurückbleibt. Die Zersetzung schien nach zweistündiger Erhitzung auf 150° beendigt zu sein; als die Spitze der Röhre unter Wasser abgebrochen wurde, entströmte derselben etwa das 40 fache Volum eines ätherartig riechenden, mit heller Flamme brennenden, von frisch ausgekochtem Alkohol vollkommen absorbirbaren Gases (A), wobei allmälig die erwähnte leicht bewegliche Flüssigkeit verschwand. Die in dem Rohr zurückgebliebene Krystallmasse löste sich in Wasser unter starkem Aufbrausen und Entwicklung eines ähnlichen Gases (B); die Lösung enthielt Jodzink und aufser einer Spur unzersetzten Jodäthyls keine organische Substanz. — Das Gas A wurde über einer

Jodäthyl; Zersetzung durch Metalle.

verdünnten Schwefelkaliumlösung aufgefangen, um es hinlänglich lange darüber stehen lassen zu können, dafs aller Dampf von unzersetztem Jodäthyl absorbirt werde, und doch sicher zu sein, dafs nicht durch Diffusion atmosphärische Luft und namentlich Sauerstoff sich damit menge und die eudiometrischen Bestimmungen unsicher mache. Das spec. Gew. des so gereinigten und mit Aetzkali getrockneten Gases war 1,525; durch sorgfältige eudiometrische Untersuchungen wurde festgestellt, dafs es in 100 Volumen aus 50,03 Aethyl (C_4H_5), 25,79 Methyl (C_2H_3), 21,70 Elayl (C_2H_2) und 2,48 Stickstoff bestand; das berechnete spec. Gewicht eines solchen Gasgemenges ist (unter Voraussetzung, dafs die spec. Gewichte der Gase C_4H_5 und C_2H_3 ebenso wie C_2H_2 einer Condensation der durch diese Formeln ausgedrückten Aequivalentgewichte auf 2 Volume entsprechen) = 1,504. — Das Gas B (entwickelt aus krystallinischem Rückstand, welcher etwa 12 Stunden sich selbst überlassen war), dessen Volum etwa nur $\frac{1}{10}$ von dem des Gases A betrug, wurde in derselben Weise untersucht, und enthielt (wenn man den Stickstoffgehalt unberücksichtigt läfst) in 100 Volumen 2,8 Elayl, 72,0 bis 74,8 Aethyl und 22,4 bis 25,3 Methyl. Krystallinischer Rückstand hingegen, welcher sofort nach beendigter Entwicklung des Gases A mit Wasser zersetzt wurde, gab ein Gas, welches, nach dem Entfernen von Elayl und Jodäthyldampf durch rauchende Schwefelsäure und von schwefliger Säure durch Kali, 47,9 Volume Aethyl auf 52,1 Methyl enthielt. — Frankland hält es für wahrscheinlich, dafs das Methyl in dem krystallinischen Rückstand sich in chemischer Verbindung befindet, das Aethyl aber nur als mechanisch beigemengte Flüssigkeit vorhanden ist; die Zersetzung des Jodäthyls durch Zink geht nach ihm zunächst in der Weise vor sich, dafs C_4H_5J und Zn zu $ZnJ + C_4H_5$ (Aethyl) werden, wobei ein Theil des frei gewordenen Aethyls sich zu Elayl und Methyl zersetzt ($C_4H_5 = C_2H_2 + C_2H_3$), und ein Theil des letztern wahrscheinlich sich mit Jodzink

Jodäthyl; Zersetzung durch Metalle.

in bestimmtem Verhältnifs zu der krystallinischen Verbindung vereinigt. — Da Methyl und Elayl wahrscheinlich bei niedrigerer Temperatur sieden als das Aethyl, so vermuthete Frankland, dafs bei dem Oeffnen einer Zersetzungsröhre zuerst die beiden ersteren Gase entweichen und das bei dem Verdunsten der letzten Menge Flüssigkeit sich entwickelnde Gas reines Aethyl sei. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung; das Gas, welches nach dem Oeffnen der Zersetzungsröhren erst dann aufgefangen wurde, als die Gasentwicklung in einem langsamen und regelmäfsigen Strome vor sich ging, zeigte (von etwa beigemengtem Elayl und den Dämpfen von Jodäthyl durch rauchende Schwefelsäure, von schwefliger Säure durch Kali befreit) die Zusammensetzung C_4H_5 und bei einem Diffusionsversuch genau das Verhalten, welches ein reines Gas von 2,0 spec. Gew. nach dem Graham'schen Gesetze zeigen mufs (1). Dieses Gas, welches Frankland *Aethyl* nennt und als C_4H_5 betrachtet, welche Formel einer Condensation auf 2 Volume entspricht, ist farblos, schwach ätherartig riechend, in reinem Zustand indefs wahrscheinlich geruchlos, brennt mit stark leuchtender weifser Flamme, wird bei — 18° noch nicht condensirt, wenn man es mit dem ihm beigemischten Methyl durch eine auf dieser Temperatur erhaltne Glasröhre streichen läfst, läfst sich aber in einem Oersted t'schen Condensationsapparat schon unter einem Druck von 2¼ Atmosphären bei + 3° in eine durchsichtige, leichtbewegliche Flüssigkeit verwandeln, so dafs sein Siedepunkt bei gewöhnlichem Luftdruck etwa bei — 23° liegen mag; in Wasser ist es unlöslich; 1 Vol. absoluter Alkohol absorbirt bei 14°,2 und unter 744mm,8 Druck 18,13 Vol. desselben, welche durch Zusatz von wenig Wasser wieder entwickelt werden; durch rauchende Schwefelsäure,

(1) Frankland empfiehlt die Beobachtung der Diffusion zur Entscheidung, ob die Zusammensetzung eines sich mit Luft mischenden Gases constant bleibt und das Gas selbst als eine reine Verbindung anzusehen ist, und zur Ermittlung des spec. Gewichts kleiner Gasmengen.

concentrirte Salpetersäure und Chromsäure wird es nicht verändert; mit Jod und mit Schwefel verbindet es sich selbst bei Erhitzen nicht, sondern mit Schwefel wird bei Rothglühhitze Schwefelwasserstoff gebildet und Kohle ausgeschieden; mit dem halben Volum Sauerstoff gemischt und über Platinschwamm geleitet, bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, bei schwacher Erwärmung hingegen wird der Platinschwamm glühend und unter Absatz einer geringen Menge Kohle wird Wasser und wahrscheinlich Grubengas gebildet; durch Antimonsuperchlorid wird es in directem Sonnenlicht nicht absorbirt; Chlor wirkt im Dunkeln nicht darauf ein, eine trockne Mischung gleicher Volume der beiden Gase bildet aber in zerstreutem Licht unter Volumveränderung eine farblose Flüssigkeit; Brom wirkt auf das Aethyl ein, wenn beide in directem Sonnenlicht gelinde erwärmt werden; die Zersetzungsproducte will Frankland später genauer untersuchen.

Jodäthyl; Zersetzung durch Metalle.

Werden gleiche Theile Wasser und Jodäthyl mit Zink in einer verschlossenen luftleeren Glasröhre in der oben angegebenen Weise erhitzt, so tritt schon bei niedrigerer Temperatur, als für Zink und Jodäthyl allein nöthig ist, Zersetzung ein; nach zwei Stunden schien die Einwirkung beendigt zu sein, der flüssige Inhalt der Röhre war dick und erstarrte bei dem Erkalten zu einer weifsen amorphen Masse. Bei dem Oeffnen der Röhre unter schwefelkaliumhaltigem Wasser strömte viel Gas aus (der in der Röhre bleibende weifse Rückstand roch stark nach Aether, enthielt indefs keinen organischen Körper in chemischer Verbindung, sondern bestand aus basischem Jodzink und entwickelte bei dem Uebergiefsen mit Wasser kein Gas). Das ausströmende Gas, von Frankland als *Methyl* bezeichnet, hat die Zusammensetzung C_2H_3, ist farblos, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, welcher bei $8^{\circ},8$ und unter $665^{mm},5$ Druck das 1,22 fache Volum von dem Gase absorbirt; es besitzt anfangs einen schwachen ätherartigen Geruch, der nach dem Behandeln mit Alkohol

Jodäthyl; Zersetzung durch Metalle.

und Schwefelsäure vollkommen verschwindet; es wird bei — 18° noch nicht flüssig, auch nicht bei + 3° unter einem Druck von 20 Atmosphären; Chlor wirkt im Dunkeln nicht darauf ein, aber wenn die Mischung dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt ist, verschwindet die Farbe des Chlors rasch. Dieses Gas ist identisch mit dem bei Zersetzung des Cyanäthyls durch Kalium (1) und durch Electrolyse der Essigsäure (2) erhaltnen. Die Bildung dieses Gases erklärt sich nach dem Schema $C_4H_5J + HO + 2\ Zn = 2\ C_2H_3 + ZnJ, ZnO$; Frankland empfiehlt diese Methode zur Darstellung des Methylgases, räth aber, nicht mehr als 3,5 Grm. Jodäthyl in Eine Zersetzungsröhre zu bringen, die Temperatur nicht über 180° zu steigern, und die Erhitzung innerhalb eines hölzernen Behälters vorzunehmen, welcher mit Glasfenstern zur Beobachtung des Gangs der Operation versehen ist.

Wird Zink mit Jodäthyl und absolutem Alkohol in gleicher Weise erhitzt, so ist das Resultat ein ähnliches; es bildet sich Methylgas, Aether und basisches Jodzink ($C_4H_5J + C_4H_6O_2 + 2\ Zn = 2\ C_2H_3 + C_4H_5O + ZnJ, ZnO$). — Gleiche Volume Jodäthyl und Aether mit Zink ebenso bei etwa 150° erhalten, bis die Zersetzung beendet schien, gaben eine nach dem Erkalten dickflüssige ölige Flüssigkeit; bei dem Oeffnen der Röhre entwichen nur wenige Cubikcentimeter Gas, eine desto stärkere Gasentwicklung zeigte sich bei dem Uebergiefsen des Rückstands mit Wasser; das Gas enthielt (abgesehen von einem zufälligen Stickstoffgehalt) in 100 Volumen 27,7 Aethyl, 68,2 Methyl, 4,1 Elayl.

Eisen, Blei und Kupfer, in der oben angegebenen Weise mit Jodäthyl auf 150 bis 200° erhitzt, zersetzen kaum eine Spur davon. Arsen bildet bei etwa 160° mit Jodäthyl eine blutrothe Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 687. — (2) Vergl. S. 385 dieses Jahresberichts.

Jodäthyl; Zersetzung durch Metalle.

zu prachtvollen Krystallen, wahrscheinlich AsJ_3, wird; bei dem Oeffnen der Röhre erwies sich diese luftleer, und die krystallinische Masse gab auch mit Wasser kein Gas. Zinn bewirkt die Zerlegung des Jodäthyls bei etwa derselben Temperatur, wie Arsen; das flüssige Jodid verwandelt sich dabei allmälig in ein gelbliches, öliges, bei dem Erkalten krystallinisch erstarrendes Liquidum; eine Gasentwicklung fand weder bei dem Oeffnen der Röhre statt, noch bei dem Uebergiefsen des Rückstands mit Wasser. Kalium zersetzt das Jodäthyl bei etwa 130° mit Leichtigkeit, und bildet Zersetzungsproducte, welche den mit Zink erhaltenen entsprechend sind; nur enthielten die gebildeten Gase stets etwas Wasserstoff, von dem das angewendete Kalium bedeckenden Kalihydrat herrührend.

Frankland (1) hat in einer Notiz über organische Körper, welche Metalle, Phosphor u. s. w. enthalten, weiter mitgetheilt, dafs durch die Einwirkung von Zink auf Jodmethyl in der oben angegebenen Weise Methylgas entwickelt wird, während in der Zersetzungsröhre ein weifser krystallinischer Rückstand bleibt, welcher durch Wasser unter Feuererscheinung und Entwicklung von reinem Sumpfgas zersetzt wird. Bei der Destillation in einem mit trocknem Wasserstoffgas gefüllten Apparate giebt dieser Rückstand eine farblose, durchdringend und widrig riechende Flüssigkeit, welche in Berührung mit Luft oder Sauerstoff mit einer glänzenden, grünlich-blauen Flamme unter Bildung einer dicken Wolke von Zinkoxyd verbrennt; der mit einer grofsen Menge von Methyl- und Sumpfgas gemengte Dampf dieser Flüssigkeit entzündet sich nicht von selbst, verbrennt aber bei dem Erhitzen mit der characteristischen Flamme, und setzt auf kalte Flächen, welche man in die Flamme hält, eine schwarze metallische Schicht von Zink, umgeben von

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 213; Chem. Soc. Qu. J. II, 297; Ann. ch. phys. [3] XXIX, 253; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 104; J. pharm. [3] XVII, 153.

Jodäthyl; Zersetzung durch Metalle.

einem Oxydring, ab. Die Dämpfe dieser Flüssigkeit scheinen sehr giftig zu sein; sie selbst zersetzt Wasser mit derselben Stärke wie Kalium, unter Bildung von 1 At. Zinkoxyd auf 2 At. Sumpfgas, woraus sich für die Flüssigkeit die durch die directe Analyse bestätigte Zusammensetzung C_2H_3Zn ergiebt ($C_2H_3Zn + HO = ZnO + 2\ CH_2$). Frankland schlägt für diese Verbindung die Bezeichnung *Zinkmethyl* vor, und hält es für wahrscheinlich, dafs dieselbe sich direct mit Sauerstoff, Chlor u. a. vereinigen könne und als Radical verhalte. — Eine entsprechende Aethylverbindung bildet sich bei der Zersetzung von Jodäthyl durch Zink; das entstehende *Zinkäthyl* C_4H_5Zn ist weniger flüchtig als Zinkmethyl, und liefert bei der Zersetzung mit Wasser neben Zinkoxyd Methylgas ($C_4H_5Zn + HO = ZnO + 2\ C_2H_3$). Aus der Existenz des Zinkäthyls erklärt Frankland die oben besprochne Einwirkung des Wassers auf den durch die Einwirkung von Zink auf Jodäthyl erhaltenen Rückstand, so wie auch die Zersetzung der zwei letzteren Körper bei Gegenwart von Wasser und Alkohol; es ist ihm ferner kaum zweifelhaft, dafs Zinkäthyl in wasserfreiem Aether sich ohne Zersetzung löst, und bei nachfolgendem Zusatz von Wasser in Zinkoxyd und Methylgas verwandelt wird. — Als wahrscheinlich betrachtet es Frankland auch, dafs bei den oben erwähnten Zersetzungen des Jodäthyls durch Arsen oder Zinn sich diese Metalle mit Aethyl zu neuen, dem Kakodyl ähnlichen Radicalen vereinigen; das mittelst Arsen erhaltne Zersetzungsproduct besitzt in der That einen dem des Kakodyls ähnlichen Geruch. — Jodmethyl, Jodäthyl u. a. werden durch Phosphor leicht zersetzt, und da dabei kein Gas entwickelt wird, so bilden sich hier wahrscheinlich phosphorhaltige Basen, welche den von P. Thénard (1) entdeckten ähnlich sind. — Frankland giebt eine Uebersicht der Verbindungen aus Einem oder mehreren Ato-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 645.

men Wasserstoff, Methyl, Aethyl u. s. w. mit 1 At. Zink, Arsen, Antimon oder Phosphor, deren Darstellbarkeit nach ihm wahrscheinlich ist, und von denen mehrere (mit * bezeichnete) auch bereits dargestellt sind (1).

Wasserstoffreihe.	Methylreihe.	Aethylreihe.	Butyrylreihe.	Valylreihe.	Amylreihe.	Phenylreihe.
HZn	*$(C_2H_3)Zn$	*$(C_4H_5)Zn$	$(C_6H_7)Zn$	$(C_8H_9)Zn$	$(C_{10}H_{11})Zn$	$(C_{12}H_5)Zn$
H_2As	*$(C_2H_3)_2As$	$(C_4H_5)_2As$	$(C_6H_7)_2As$	$(C_8H_9)_2As$	$(C_{10}H_{11})_2As$	$(C_{12}H_5)_2As$
*H_xSb	$(C_2H_3)_xSb$	$(C_4H_5)_xSb$	$(C_6H_7)_xSb$	$(C_8H_9)_xSb$	$(C_{10}H_{11})_xSb$	$(C_{12}H_5)_xSb$
*H_3P	*$(C_2H_3)_3P$	$(C_4H_5)_3P$	$(C_6H_7)_3P$	$(C_8H_9)_3P$	$(C_{10}H_{11})_3P$	$(C_{12}H_5)_3P$

Aethyl-Bioxysulfocarbonat.

Desains (2) hatte als erstes Product der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von xanthons. (xanthogens.) Kali eine Verbindung $C_6H_5S_4O_2$ erhalten; Debus (3) hat die Einwirkung des Ammoniaks auf diese Verbindung untersucht. — Debus empfiehlt zur Darstellung dieser Verbindung die Anwendung des xanthons. Kalis oder Bleioxyds; das erstere bereitete er nach der Methode von Sacc (4), das letztere nach folgendem Verfahren. Zu einer Lösung von Kali in Weingeist wird eine dem angewendeten Kali entsprechende Menge von Schwefelkohlenstoff und Bleioxydhydrat gesetzt, und das Ganze unter öfterem Umschütteln 6 bis 8 Stunden lang sich selbst überlassen; nach dieser Zeit hat man ein Gemenge von Schwefelblei mit grofsen farblosen Krystallen von xanthons. Bleioxyd; ein anderer Theil des letzteren ist aufgelöst, und scheidet sich aus dem Filtrat auf Zusatz von Wasser in langen farblosen Nadeln ab. Für die Zusammensetzung des xanthons. Bleioxyds fand Debus die Formel PbO, $C_6H_5S_4O$ bestätigt; das Salz ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; es wird durch siedendes Wasser unter Ausscheidung von Schwefelblei, Schwefeläthyl und wahrscheinlich dithioniger

(1) Frankland versteht unter Butyryl, dem gewöhnlichen Gebrauch nicht entsprechend, das Radical C_6H_7; unter Valyl mit Kolbe (S. 387) C_8H_9. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 690. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXII, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 117. 135; Laur. u. Gerh, C. R. 1850, 50; Chem. Gaz. 1850, 148. — (4) Ann. Ch. Pharm. LI, 345; Berzelius' Jahresber. XXV, 771.

Aethyl-Bioxysulfocarbonat.

Säure zersetzt; durch verdünnte Salpetersäure wird es nach mehreren Stunden in einen fettartigen Körper, bei längerer Berührung oder durch concentrirte Säure in ein gelbes Oel und schwefels. Bleioxyd verwandelt; durch Schwefelwasserstoff wird es nicht geschwärzt; bei 122° beginnt die Zersetzung desselben und bei 140° destillirt ohne Gasentwicklung (1) ein gelbes Oel von veränderlichem Siedepunkt über, während Schwefelblei im halben Gewicht des angewendeten Salzes zurück bleibt. — Wird das xanthons. Bleioxyd in gewöhnlichem Weingeist vertheilt, allmälig Jod zugesetzt bis die Flüssigkeit sich dauernd braun färbt, der Ueberschufs von Jod durch etwas xanthons. Bleioxyd entfernt, das klare farblose Filtrat mit einem gleichen Volum Wasser versetzt und 10 bis 12 Stunden bei etwa 12° sich selbst überlassen, so krystallisirt die von Desains gefundene Verbindung, welche Debus als *Aethyl-Bioxysulfocarbonat* bezeichnet, in kleinen weifsen Prismen, die durch Umkrystallisiren leicht von etwas Jodblei gereinigt werden können. Bei der Darstellung des Aethyl-Bioxysulfocarbonats aus xanthons. Kali kann man die alkoholische Flüssigkeit nach der Behandlung mit Jod sogleich mit Wasser verdünnen und bei 12° sich selbst überlassen; bei Anwendung einer concentrirten alkoholischen Lösung von xanthons. Kali scheidet sich das Aethyl-Bioxysulfocarbonat nach dem Verdünnen seiner Lösung mit Wasser als ein gelbes Oel ab, welches nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt. Das Aethyl-Bioxysulfocarbonat krystallisirt aus verdünnten Lösungen in concentrisch-gruppirten, weifsen, glänzenden, zu Tafeln verzerrten Prismen; sein Geschmack erinnert an den des Senfs. Es schmilzt bei 28° zu einem gelblichen, eigenthümlich riechenden Oel, welches nur langsam wieder erstarrt; nach dem Erwärmen auf 100 bis 120° krystallisirt die Flüssigkeit nach dem Erkalten nicht wieder

(1) Couerbe (Ann. Ch. Pharm. XL, 496) gab an, hierbei 8 pC. Gas erhalten zu haben.

Aethyl-Bioxysulfocarbonat.

(als unkrystallisirbare Flüssigkeit kann diese Verbindung auch bei der Darstellung erhalten werden, wenn durch zu raschen Zusatz von Jod die Temperatur sich zu hoch steigerte), bei 160° tritt die schon von Desains angegebene Zersetzung ein. Für seine Zusammensetzung fand Debus wie Desains $C_6H_5S_4O_2$; ersterer schreibt die Formel C_4H_5O, C_2S_4O. Es löst sich leicht in Aether und wasserfreiem Alkohol. Debus hält es für wahrscheinlich, dafs durch Erwärmung von Kupferchlorid mit xanthons. Kali, wo Zeise (1) als Endresultat eine Verbindung von der Zusammensetzung des Aethyloxyd-Schwefelkohlenstoffs erhielt, zunächst eine mit dem Aethyl-Bioxysulfocarbonat isomere Verbindung gebildet werde; wird nach der Behandlung der alkoholischen Lösung des xanthons. Kalis mit Kupferchlorid die Flüssigkeit von dem gebildeten xanthons. Kupferoxydul abfiltrirt und das Filtrat mit Wasser versetzt, so schlägt sich ein ölartiger Körper nieder, welcher in Alkohol gelöst selbst bei 0° nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, in seinen sonstigen Eigenschaften aber mit dem Aethyl-Bioxysulfocarbonat übereinstimmte.

Wird trocknes Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Aethyl-Bioxysulfocarbonat geleitet, so erwärmt und trübt sich bald die Flüssigkeit unter Ausscheidung von Schwefel; man unterbricht das Einleiten, wenn die Ausscheidung von Schwefel beendet ist, filtrirt, und verdampft das Filtrat im luftleeren Raum zur Trockne. Der Rückstand effloreścirt fast vollständig; er bildet kleine zusammengehäufte Nadeln von xanthons. Ammoniumoxyd, welche von einem ölartigen Körper (*Xanthogenamid*) durchdrungen sind; letzteres läfst sich durch Aether ausziehen, welcher nach dem Verflüchtigen ein knoblauchartig riechendes, unter 28° allmälig erstarrendes Oel zurückläfst. 2 At. Aethyl-Bioxysulfocarbonat und 2 At. Ammoniak geben 2 At. Schwe-

(1) Kongl. Danske Vidensk. Selskabs naturvidensk. Afhandl. VI.

Aethyl-Bioxysulfocarbonat.

fel, 1 At. xanthons. Ammoniumoxyd (NH_4O, C_4H_5O, $2CS_2$) und 1 At. Xanthogenamid ($C_6H_7NS_2O_2$).

Die wässrige Lösung des xanthons. Ammoniumoxyds läfst sich im luftleeren Raum ohne Zersetzung zur Trockne verdunsten; bei freiwilliger Verdunstung an der Luft zersetzt sich ein kleiner Theil des Salzes unter Bildung von Schwefelcyanammonium; im Wasserbad verdampft das Salz mit den Wasserdämpfen. Die Krystalle des Salzes sind glänzend, denen des Harnstoffs ähnlich, und (im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet) $NH_4O, C_4H_5O, 2CS_2$. Das Salz scheint sich bei kürzerem Kochen mit Ammoniak nicht zu verändern; bleibt es mehrere Tage damit in Berührung, so bildet sich etwas Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium. Durch Schwefelammonium wird das Salz bei dem Kochen oder längerer Berührung unter Bildung nicht näher untersuchter Producte, die aber kein Schwefelcyanammonium enthalten, zersetzt. Bei dem Erhitzen in einem Röhrchen bildet sich ein weifses Sublimat, Schwefelammonium, ein gelber ölartiger Körper, und wahrscheinlich auch Ammoniumsulfocarbonat, und es bleibt ein geringer schwarzer Rückstand. Bei der Aufbewahrung in Lösung oder in trockner Form verliert das Salz unter Zersetzung Ammoniak.

Xanthogenamid.

Die Darstellung des *Xanthogenamids* wurde oben angegeben; der ölartige, bald erstarrende Rückstand der ätherischen Lösung wird aus der Lösung in wenig Alkohol in grofsen Krystallen rein erhalten. Handelt es sich nur um die Darstellung des Xanthogenamids, so ist es hinreichend, die mit Ammoniak behandelte alkoholische Lösung des Aethyl-Bioxysulfocarbonats im Wasserbad einzudampfen, und aus dem Rückstand das etwa noch darin enthaltene xanthons. Ammoniumoxyd durch etwas Wasser auszuziehen. Wird Aethyl-Bioxysulfocarbonat mit Ammoniakflüssigkeit mehrere Tage in der Kälte oder 5 bis 6 Stunden bei 60 bis 70° behandelt, so löst es sich unter Zersetzung und Abscheidung von Schwefel; die Lösung ist von Mehrfach-

Xanthogenamid.

Schwefelammonium dunkel-gelbbraun gefärbt, und enthält neben Xanthogenamid xanthons. Ammoniumoxyd oder nach längerem Digeriren mit überschüssigem Ammoniak die Zersetzungsproducte des letzteren. Bei Ueberleiten von trocknem Ammoniakgas über trocknes Aethyl-Bioxysulfocarbonat bei etwa 70° bilden sich als flüchtige Producte Schwefelkohlenstoff, Ammoniumsulfocarbonat, Schwefelcyanammonium und Schwefelammonium; als Rückstand Xanthogenamid, Schwefel und der gröfste Theil des Schwefelcyanammoniums. Das Xanthogenamid krystallisirt in monoklinometrischen Pyramiden $+ P . - P$ mit $0 P$ (der Fläche $0 P$ parallel findet sehr vollkommne Spaltbarkeit statt; die ebenen Winkel von $0 P$ sind fast 90°; $0 P : - P = 118°$; $0 P : + P = 105°$), welche im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $C_6H_7NS_2O_2$ haben; sie enthalten 2 At. Schwefelwasserstoff weniger als das xanthons. (xanthogens.) Ammoniumoxyd, wefshalb sie Debus Xanthogenamid nennt. Die Krystalle schmelzen bei etwa 36°, sind in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und in Aether sehr leicht löslich. Die Auflösungen reagiren neutral, und werden durch die meisten Metallsalze nicht, wohl aber durch Platinchlorid und Quecksilberchlorid gefällt; der Niederschlag aus der weingeistigen Lösung durch Platinchlorid ist gelb und krystallinisch, und Debus giebt für ihn die Formel $PtCl_2,C_6H_7NS_2O_2 + PtCl, C_6H_7NS_2O_2$. Quecksilber-, Silber- und Bleioxyd zersetzen Xanthogenamid unter Bildung von Schwefelmetall und Entwicklung eines die Augen stark angreifenden Körpers; aus der abfiltrirten Flüssigkeit geht bei dem Destilliren etwas von einem neutralen, nicht abzuscheidenden Körper mit über, während im Rückstand eine geringe Menge eines Ammoniaksalzes bleibt, dessen Säure nach ihrer Abscheidung durch Schwefelsäure den Geruch der Cyansäure entwickelt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Xanthogenamid, Wasser fällt es aus der Lösung wieder aus; bei Erwärmen oder längerem Stehen der Lösung entweicht ohne Schwärzung viel schwef-

Xanthogenamid.

lige Säure, und neben der Schwefelsäure bleibt eine Säure in Lösung, welche ein lösliches Barytsalz bildet. Kalilauge und Barytwasser zersetzen das Xanthogenamid in der Siedehitze zu Alkohol und Schwefelcyanwasserstoff. — Bei der Destillation des Xanthogenamids entwickelte sich bei 110° etwas Gas, bei 175° kam die geschmolzene Masse ins Sieden, und unter allmäligem Sinken der Temperatur auf 152° ging eine farblose, nach Mercaptan und Cyansäure riechende, am Licht sich dunkler färbende, in Wasser unlösliche, mit Alkohol und mit Aether mischbare Flüssigkeit über, deren Siedepunkt bei der Rectification von 50 bis 230° sich änderte; die alkoholische Lösung dieser Flüssigkeit gab mit Quecksilberchlorid einen starken, in Berührung mit der Mutterlauge krystallinisch werdenden Niederschlag, für welchen Debus die Formel $C_4H_5S,HgS + HgCl$ aufstellt. Als Rückstand bei der Destillation des Xanthogenamids bei der angegebenen Temperatur blieb eine feste grauweifse Masse, welche durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig heifsem Alkohol Krystalle von Cyanursäure gab. — Debus fügt noch hinzu, dafs in Folge fortgesetzter Untersuchungen das Xanthogenamid wahrscheinlich entweder als C_4H_5O, CNH_2O, CS_2 oder als $C_4H_5O, CNH_2O, CO_2 + C_4H_5S, CNH_2S, CS_2$ zu betrachten sei.

Salicyls. Aethyloxyd.

Cahours (1) hat aus dem salicyls. Aethyloxyd $C_{18}H_{10}O_6$ das Substitutionsproduct $C_{18}H_8Cl_2O_6$ dargestellt; wird Chlor in den auf 100° erwärmten Aether eingeleitet, so gesteht die Flüssigkeit zuletzt zu einer Masse, welche zwischen Fliefspapier ausgeprefst und aus Alkohol umkrystallisirt wird, wo sie dann schöne farblose Tafeln von der angegebenen Zusammensetzung bildet. — Rauchende Salpetersäure giebt mit salicyls. Aethyloxyd anils. Aethyloxyd (2); eine Mischung von rauchender Schwefel- und

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 461; J. pr. Chem. XLIX, 281; im Ausz. Compt. rend. XXVIII, 586; Instit. 1849, 145; J. pr. Chem. XLVII, 417; Pharm. Centr. 1849, 442. — (2) Ann. ch. phys. [3] X, 360; Berzelius' Jahresber. XXV, 767.

Salicyls. Aethyloxyd.

Salpetersäure hingegen giebt damit $C_{18}H_8(NO_4)_2O_6$, welche Verbindung aus siedendem Alkohol in gelblichweifsen Blättchen krystallisirt, ebenso wie das salicyls. Aethyloxyd mit den Alkalien lösliche und krystallisirbare Verbindungen bildet, und bei dem Kochen mit Aetzkali zu Alkohol und dinitrosalicyls. Kali zersetzt wird.

Phenetol.

Wenn die vollständig getrocknete Verbindung von salicyls. Aethyloxyd mit Baryt der trockenen Destillation unterworfen wird, so bleibt kohlens. Baryt als Rückstand, und eine farblose Flüssigkeit geht über, welche durch Waschen mit alkalischem Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Rectificiren gereinigt wird. Cahours nennt sie *Phenetol* (1). Die Zusammensetzung desselben ist $C_{16}H_{10}O_2$; es ist leichter als Wasser, siedet bei 172°, 20° höher als das Anisol $C_{14}H_8O_2$ (vergl. S. 403), von welchem es sich um C_2H_2 unterscheidet; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Durch wässriges Kali wird es nicht verändert; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Bildung einer gepaarten Säure, welche

(1) Dieselbe Verbindung erhielt auf gleiche Art Baly (Chem. Soc. Qu. J. II, 28; Ann. Ch. Pharm. LXX, 269; J. pr. Chem. XLVII, 419; Pharm. Centr. 1849, 715), welcher sie als *Salithol* bezeichnete. Er fand, dafs salicyls. Aethyloxyd (für welches er den Siedepunct 229°,5 und das spec. Gewicht 1,097 bestimmte) sich mit wasserfreiem Baryt bis zu vollständiger Zersetzung erhitzen kann, und dafs es rathsam ist, das salicyls. Aethyloxyd nur sehr allmälig in kleinen Mengen dem Baryt zuzusetzen. Die Verbindung von salicyls. Aethyloxyd mit Baryt gab ihm bei der Destillation eine braune Flüssigkeit, eine Mischung von Phenetol (Salithol) mit Phenol (Phenylsäure), welches letztere durch Waschen mit verdünnter Kalilösung weggenommen werden kann. Für das reine Phenetol (Salithol) fand auch er die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_2$, den Siedepunct 175°. Durch Einwirkung von Chlor auf dasselbe erhielt er eine zähe Masse, welche nach einigen Wochen Neigung zum Krystallisiren zeigte; durch Einwirkung von Brom ein schweres, allmälig erstarrendes Oel, ein Gemenge verschiedener Substitutionsproducte; durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure die auch von Cahours dargestellte Verbindung $C_{16}H_8(NO_4)_2O_2$ (von Baly als *Dinitrosalithol* bezeichnet), wahrscheinlich mit $C_{16}H_7(NO_4)_3O_2$ (*Trinitrosalithol*) verunreinigt.

Salicyls. Aethyloxyd. Phenetol.

mit Baryt ein lösliches und krystallisirbares Salz giebt. Chlor und Brom bilden damit krystallisirbare, nicht näher untersuchte Substanzen.

Wird Phenetol nach und nach mit einem gleichen Volum rauchender Salpetersäure versetzt, so findet eine heftige Einwirkung statt; auf Zusatz von Wasser zu der entstehenden röthlichen Flüssigkeit scheidet sich ein braunes Oel ab, welches mit alkalischem und dann mit reinem Wasser gewaschen und destillirt wird. Der Siedepunkt steigt während der Destillation; das zuerst Uebergehende ist flüssig und wahrscheinlich *Nitrophenetol* ($C_{16}H_9(NO_4)O_2$), das zuletzt Uebergehende erstarrt krystallinisch und ist *Dinitrophenetol* ($C_{16}H_8(NO_4)_2O_2$). Letzteres wird rein erhalten, wenn man die Mischung von Phenetol mit einem gleichen Volum rauchender Salpetersäure einige Minuten lang sieden läſst, bis die Farbe der Mischung in Hellgelb übergegangen ist, Wasser zusetzt, das sich trennende Oel erstarren läſst, und die erstarrte und gewaschene Masse aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Das so dargestellte Dinitrophenetol bildet gelbe, dem Dinitranisol (S. 404) ähnliche Nadeln, welche vorsichtig erwärmt ohne Rückstand sublimiren, bei rascher Erhitzung aber unter Feuererscheinung und Zurücklassung von Kohle zersetzt werden. — Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Dinitrophenetol wird, unter Absatz von Schwefel, eine Basis, *Nitrophenetidin*, gebildet, welche aus der alkoholischen Lösung in braunen, dem Nitranisidin (S. 405) ähnlichen Nadeln krystallisirt, die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}(NO_4)NO_2$ hat, mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure krystallisirbare Salze bildet, und mit Chlorbenzoyl sich ähnlich verhält wie das Nitranisidin.

Amyloxydhydrat.

Nach Untersuchungen von Reynolds (1), die bis jetzt nur in einer kurzen Notiz bekannt geworden sind, bildet sich bei dem Durchleiten der Dämpfe von Amyloxyd-

(1) J. pharm. [3] XVI, 399; theilweise Ann. Ch. Pharm. LXXI, 119.

Amyloxyd-hydrat.

hydrat durch eine glühende Röhre ein aromatisch riechendes und je nach dem angewendeten Hitzegrade verschieden zusammengesetztes Gasgemenge, während sich etwas Kohle abscheidet; fand die Zersetzung bei dunkler Rothglühhitze statt, so enthält das Gasgemenge vorzugsweise ein Gas C_6H_6, welches Reynolds *Metaceten* zu nennen vorschlägt, und Wasserstoff. Wird das Gasgemenge in Brom geleitet, so bildet sich eine schwere, bei 145° siedende Verbindung $C_6H_6Br_2$, welche dem Bromelayl analog ist und sich gegen alkoholische Kalilösung ähnlich verhält. Mit Chlor bildet das Metaceten eine dem Chlorelayl (Oel des ölbildenden Gases) entsprechende Verbindung $C_6H_6Cl_2$, welche bei 103° siedet, aber schwierig von Verbindungen rein zu erhalten ist, welche mehr Chlor enthalten.

Amyloxyd.

Malaguti (1) hat die Einwirkung des Chlors auf Balard's Amyläther (Amyloxyd) im directen Sonnenlicht und der Wärme untersucht. Das nach vollendeter Einwirkung erhaltene Product machte Wasser stark sauer, und die entstehende wässrige Lösung hinterliefs bei dem Verdampfen im luftleeren Raume ziemlich viele krystallisirte Chloressigsäure. — Das mit Wasser gewaschene Product wurde mit alkoholischer Kalilösung behandelt; bei anfangender Erwärmung trat starke Einwirkung, Schwärzung und Bildung von viel Chlorkalium ein. Auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit schied sich allmälig ein dunkles Oel ab, aus dem sich in der Ruhe Anderthalb-Chlorkohlenstoff (C_4Cl_6) absetzte, und welches überhaupt ein Gemenge verschiedener Stoffe zu sein schien; die mit Wasser verdünnte alkoholische Flüssigkeit enthielt Valeriansäure und chlorhaltige Substitutionsproducte derselben. Der Rückstand, auf welchen Alkali nicht einwirkte, bestand hauptsächlich aus Anderthalb-Chlorkohlenstoff und Chloraldehyd ($C_4Cl_4O_2$). Malaguti glaubt, dafs die beiden letztern Substanzen die hauptsächlichen Zersetzungs-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 417; J. pr. Chem. XLIX, 291.

producte der einfachen Aether, in denen aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, bei Ueberschufs von Chlor seien.

Cyans. Amyloxyd.

Wurtz (1) stellte cyans. Amyloxyd dar durch Destillation von 2 Th. amylätherschwefels. Kali mit 1 Th. cyans. Kali. Wird der Mischung zur gleichförmigeren Vertheilung der Wärme etwas Quecksilber zugesetzt, so kann man über freiem Feuer und rasch destilliren. Das Destillat ist ölartig und, wenn eine namhafte Menge cyans. Amyloxyds darin enthalten ist, ziemlich flüssig; durch Rectification wird das bei etwa 100° siedende cyans. Amyloxyd von der weniger flüchtigen ölartigen Substanz getrennt. Das cyans. Amyloxyd löst sich in wässrigem Ammoniak; bei dem Verdampfen der Lösung erhält man einen in verlängerten Blättchen krystallisirenden Körper, $C_{12}H_{14}N_2O_2$, welchen Wurtz als *Amylharnstoff* bezeichnet. — Es mag hier erinnert werden, dafs Wurtz mit *Acetylharnstoff* die Verbindung $C_4H_6N_2O_2$, mit *Metacetylharnstoff* die Verbindung $C_6H_8N_2O_2$ bezeichnet, welche im Jahresber. für 1847 und 1848, S. 679, 691 f. und 857 besprochen wurden.

Medlock (2) hat Untersuchungen über verschiedene zur Amylreihe gehörige Verbindungen mitgetheilt. Das zu denselben verwendete Amyloxydhydrat war aus einem Fuselöl dargestellt worden, welches bei der Destillation von Getreidebranntwein erhalten worden war, und aufserdem nur Weingeist und Wasser enthielt, von welchen es auf die gewöhnliche Art gereinigt wurde.

Schwefelcyanamyl.

Schwefelcyanamyl, welches schon früher durch O. Henry d. j. (3) beschrieben worden war, stellte Medlock dar durch Destillation eines innigen Gemenges von 2 Theilen amylätherschwefels. Kalks auf 1 Theil Schwefelcyankalium (beide Salze müssen zur Vermeidung starken Aufschwellens möglichst trocken sein), Rectificiren des über-

(1) Instit. 1849, 258. — (2) Chem. Soc. Qu. J. I, 368; Ann. Ch. Pharm. LXIX, 214; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 225. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 700.

Schwefelcyanamyl.

gehenden gelben Oels mit Wasser, Trocknen des Destillats mit Chlorcalcium (die letzten Spuren Wasser werden hartnäckig zurückgehalten) und wiederholte Rectification. So wird Schwefelcyanamyl, $C_{10}H_{11}$, C_2NS_2, als eine lichtgelbe, bei dem Aufbewahren sich dunkler färbende, ölige, mit Alkohol und Aether mischbare, in Wasser beinahe unlösliche Flüssigkeit von dem constanten Siedepunkt 197° erhalten. — Wird Schwefelcyanamyl anhaltend mit Salpetersäure destillirt, bis es verschwunden ist, und aus dem Rückstande durch Abdampfen im Wasserbade die Salpetersäure ausgetrieben, so bleibt eine rothe, knoblauchartig riechende Flüssigkeit zurück; sie enthält *Amylunterschwefelsäure*, welche ein krystallisirbares Bleioxydsalz bildet, aus dem die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann. Die wässrige Lösung der Amylunterschwefelsäure hinterläfst bei dem Verdampfen auf dem Wasserbade die Säure als eine farblose Flüssigkeit, welche im leeren Raum über Schwefelsäure allmälig zu einer körnigen, an der Luft zerfliefsenden, Krystallmasse erstarrt. Die Amylunterschwefelsäure zersetzt sich bei Erhitzung; sie entspricht der früher beschriebenen Methylunterschwefelsäure (1) und Aethylunterschwefelsäure (2). Sie bildet Salze von der Formel RO, $C_{10}H_{11}S_2O_5$ (3); das Barytsalz krystallisirt in leichtlöslichen glänzenden Schuppen, das Kupferoxydsalz schwierig in Blättchen, das Bleioxydsalz in leichtlöslichen seideglänzenden Nadeln; diese drei Salze krystallisiren wasserfrei.

Amylunterschwefelsäure.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 673. — (2) Daselbst, 687. — (3) In einer Note zu Medlock's Abhandlung betrachtet es A. W. Hofmann als wahrscheinlich, die Amylunterschwefelsäure möge mit der Sulfamylsäure identisch sein. Für die Zusammensetzung des Barytsalzes der letztern gaben Gerathewohl und Erdmann (J. pr. Chem. XXXIV, 447; die Säure war aus Amylmercaptan durch Salpetersäure dargestellt) und O. Henry d. j. (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 700; die Säure war aus Zweifach-Schwefelamyl oder Schwefelcyanamyl durch Salpetersäure dargestellt) die Formel BaO, $C_{10}H_{11}S_2O_4$ + HO = BaO, $C_{10}H_{12}S_2O_5$.

Durch die Einwirkung von Kalium auf Cyanamyl bildet sich neben gasförmigen Producten eine dem Kyanäthin (1) entsprechende Basis; durch Einwirkung von Chlorzink auf Amyloxydhydrat bildet sich auch ein gasförmiger Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases. Medlock wird diese Verbindungen später genauer beschreiben.

Chlorkohlens. und kohlens. Amyloxyd.

Amyloxydhydrat absorbirt Phosgengas mit grofser Begierde und starker Wärmeentwicklung, 1 Grm. etwa 1 Liter Gas. Nach vollständiger Sättigung entwickelt sich viel Salzsäure, und die gelbe Flüssigkeit theilt sich in zwei Schichten, deren untere zufällig zugetretenes Wasser und Salzsäure enthält. Die obere, unangenehm riechende Schicht, mit einem gleichen Volum Wasser geschüttelt, abgenommen, zur völligen Entfernung der Salzsäure mit Bleioxyd zusammengebracht und mit Chlorcalcium getrocknet, zeigt bei der Destillation einen von 150° bis 224° sich rasch erhebenden Siedepunkt, und schwärzt sich dabei unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäure und Salzsäure; das zuletzt bei dem constanten Siedepunkt 224° übergehende Destillat ist eine angenehm riechende Flüssigkeit von 0,9144 spec. Gew. und der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}O_3 = C_{10}H_{11}O, CO_2$, *kohlens. Amyloxyd*, wie auch ihr Verhalten zu alkoholischer Kalilösung ausweist, mit welcher sie sogleich Amyloxydhydrat und kohlens. Kali bildet. Medlock ist der Ansicht, dafs sich bei der Einwirkung von Phosgengas auf Amyloxydhydrat als erstes Product chlorkohlens. Amyloxyd bildet ($C_{10}H_{11}O$, $HO + 2\ COCl = HCl + C_{10}H_{11}O$, C_2ClO_3), diese Verbindung aber in Berührung mit Wasser sogleich in Salzsäure, Kohlensäure und kohlens. Amyloxyd (2) zerfällt ($C_{10}H_{11}O, C_2ClO_3 + HO = C_{10}H_{11}O$,

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 650. — (2) A. W. Hofmann theilt in einer Note zu Medlock's Abhandlung mit, dafs nach Versuchen von Bloxam auch das chlorkohlens. Aethyloxyd bei der Destillation mit Wasser eine ähnliche Zersetzung erleidet, die aber auch nach öfters wiederholter Destillation zu unvollständig ist, als dafs sich darauf eine bequeme Methode der Darstellung des kohlens. Aethyloxyds gründen liefse.

$CO_2 + HCl + CO_2$). Wurde die oben erwähnte unangenehm riechende Flüssigkeitsschicht nicht mit Wasser gewaschen, sondern sogleich mit Bleioxyd von Salzsäure befreit und destillirt, so war das bei dieser Reinigung gebildete Wasser hinreichend, dieselbe Zersetzung zu kohlens. Amyloxyd hervorzubringen. Medlock hält die Existenz des chlorkohlens. Amyloxyds doch für wahrscheinlich, namentlich da das rohe Product der Einwirkung des Phosgengases auf Amyloxydhyrat mit alkoholischer Ammoniaklösung einen weifsen Niederschlag von Chlorammonium und einen fettig anzufühlenden, weifsen, dem Wallrath ähnlichen Körper giebt, welcher letztere in Wasser unlöslich ist und Amylurethan zu sein scheint, der Körper in der Amylreihe, welcher dem aus chlorkohlens. Aethyloxyd und Ammoniak entstehenden Urethan (carbamins. Aethyloxyd) entspricht.

Chlorkohlens. und kohlens. Amyloxyd.

Ueber den letztern Punkt hat Medlock später (1) noch Folgendes mitgetheilt. Reines Amyloxydhydrat wurde in einem grofsen Ballon mit trocknem Phosgengas zusammengebracht; die sich bildende bernsteinfarbige Flüssigkeit wurde theilweise sofort in einer trocknen Retorte destillirt; sie kam bei 180° ins Sieden, der Siedepunkt stieg rasch auf 224° und hielt sich hier ziemlich constant; die hierbei übergehende Flüssigkeit sowohl als die rückständige (welcher verkohlte Substanz beigemengt war) wurden bei Zusatz von Ammoniak nicht mehr fest, und das chlorkohlens. Amyloxyd wird also auch durch Hitze zu kohlens. Amyloxyd zersetzt. — Der nicht erhitzte Theil der bernsteingelben Flüssigkeit gerieth auf Zusatz von wässriger Ammoniaklösung in Wallung; die ölige Flüssigkeit auf der Oberfläche gestand bei dem Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, welche durch Auspressen zwischen Fliefspapier und Waschen mit Wasser rein erhalten wurde. Sie ist *Amylurethan* oder *carbamins. Amyloxyd*, $C_{12}H_{13}NO_4 = C_{10}H_{11}O$,

Amylurethan.

(1) Chem. Soc. Qu. J. II, 212; Ann. Ch. Pharm. LXXI, 104; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 8.

Amylurethan. $C_2NH_2O_3$. Dieses ist löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, und krystallisirt bei dem Erkalten der letzteren Lösung in seideglänzenden, irisirenden Nadeln; es wird bei 60° flüssig, und verflüchtigt sich bei 220° ohne Veränderung. Bei der Destillation mit Aetzbaryt zersetzt es sich, unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure und einem öligen Product von dem Geruch und Siedepunkt des Amyloxydhydrats. Schwefelsäure löst das Amylurethan in der Kälte vollständig, ohne selbst während einiger Tage es zu zersetzen; Wasser scheidet das Amylurethan wieder ab; bei dem Erhitzen der Lösung ensteht Amylätherschwefelsäure und Ammoniak unter Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure.

Wurtz (1) erinnert daran, dafs er das Urethan durch Einwirkung von flüssigem Chlorcyan auf Alkohol dargestellt hat (2); er hat gefunden, dafs sich bei Einwirkung von flüssigem Chlorcyan auf Amyloxydhydrat mit Leichtigkeit und in Menge Amylurethan bildet, für welches er dieselbe Zusammensetzung wie Medlock fand.

Aetherische Oele. Bezüglich ausgedehnter Untersuchungen von Zeller (3) über die ätherischen Oele, ihre Farbe, Geruchsverhältnisse, Geschmack, Consistenz, Verhalten an der Luft, in der Wärme und Kälte, spec. Gew., Reaction auf Lackmus, Verhalten zu Jod, zu Salpetersäure, Schwefelsäure und chroms. Kali, zu alkoholischer Kali- und Ammoniaklösung, ihre Löslichkeit in Alkohol, ihre Verfälschungen u. a., müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Bittermandelöl. Lepage (4) nimmt jetzt (seiner früheren Ansicht (5) entgegen) an, das Bittermandelöl und die Blausäure werden,

(1) J. pharm. [3] XVII, 79. — (2) Compt. rend. XXII, 503; J. pr. Chem. XXXVIII, 228. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 1. 73. 158. 217. 281. 353; XIX, 1. 65. — (4) J. pharm. [3] XV, 274. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 710.

Bittermandelöl.

wenigstens zum gröfsten Theil, erst durch die Einwirkung von kaltem oder lauem Wasser auf die Blätter des Kirschlorbeers gebildet; bei Zusatz der Blätter zu siedendem Wasser enthalte das Destillat gar kein Oel und wenig Blausäure, bei Destillation derselben Blätter mit kaltem Wasser viel von beiden. — Guibourt (1) spricht sich entschieden dahin aus, dafs weder Blausäure noch Oel in den unversehrten Kirschlorbeerblättern existire.

B. Quadrat (2) hat die Producte untersucht, die durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf Bittermandelöl entstehen. Es bilden sich beim Vermischen dieser Verbindungen zwei Schichten, von denen die obere nach und nach roth wird und mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt, während sich ein gelber, in Kali löslicher Körper abscheidet. In der unteren Schicht entstehen farblose, meist körnige Krystalle, die indessen bei längerem Verweilen in der Mutterlauge wieder verschwinden. Durch Pressen zwischen Papier und Waschen mit Aether erhält man sie rein. Sie sind leicht zersetzbar; beim Liegen an der Luft werden sie gelb; sie riechen eigenthümlich und schmecken bitter. Quadrat betrachtet diese Verbindung als $C_{16}H_5NS_2$, und bezeichnet sie, mit Rücksicht auf das Verhalten zu Eisenchlorid, als *Schwefelcyanbenzoyl*. Bei dem Zusammenbringen derselben mit Eisenchlorid entsteht Schwefelcyaneisen, wodurch die Flüssigkeit blutroth wird; beim Erhitzen destillirt Bittermandelöl über. Nach dieser Zersetzung, welche von Quadrat durch die Gleichung $3\ C_{16}H_5NS_2 + Fe_2\ Cl_3 + 6\ HO = Fe_2,\ 3\ CyS_2 + 3\ HCl + 3\ C_{14}H_6O_2$ ausgedrückt wird, wäre der krystallisirte Körper $C_{16}H_5NS_2$ eine Verbindung von Schwefelcyan, C_2NS_2, mit dem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_5$, welchen Quadrat als das Benzoylradical betrachtet. Seine Bildung erklärt sich nach der Gleichung: $2\ CS_2 + 3\ NH_3 + C_{14}H_6O_2 = C_{16}H_5NS_2$

(1) J. pharm. [3] XV, 276. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 13; Pharm. Centr. 1849, 872.

Bittermandelöl. $+ 2 NH_4S + 2 HO$. — Mit Alkohol gekocht zerfällt das Schwefelcyanbenzoyl unter Mitwirkung der Elemente des Wassers und Aufnahme von Sauerstoff in Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefel und einen weifsen, in Blättchen sich abscheidenden Körper, für welchen Quadrat die Formel $C_{56}H_{24}N_2S_5$ findet ($4 C_{16}H_5NS_2 + 12 HO + 4 O = C_{56}H_{24}N_2S_5 + 2 NH_3 + 2 HS + 8 CO_2 + S$). Versetzt man eine heifse weingeistige Lösung des Schwefelcyanbenzoyls mit etwas Ammoniak und dann mit soviel Wasser, dafs eine bleibende Trübung entsteht, so scheidet sich beim Erkalten ein in Wasser unlösliches, durch Alkohol zersetzbares Pulver aus, für welches Quadrat die Formel $C_{56}H_{26}N_2S_5$ aufstellt, die sich von der vorhergehenden nur durch 2 Aeq. Wasserstoff unterscheidet. Beide Körper erfordern noch eine sorgfältigere Untersuchung zur Feststellung ihrer chemischen Constitution. — Bei 120° zerfällt das Schwefelcyanbenzoyl unter Schmelzung in Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Bittermandelöl, welches zum Theil unzersetzt überdestillirt; bei 150° wird der Retorteninhalt dünnflüssig, wobei die Gasentwicklung aufhört; bei 210 bis 220° geht ein in Nadeln krystallisirbarer Körper in geringer Menge über; unterbricht man nun das Erhitzen und behandelt den erkalteten gelblichen Rückstand mit Alkohol, so bleibt ein krystallinischer Körper ungelöst, während ein anderer, gelber, harzartiger sich auflöst. Der erstere, im Alkohol sich nicht lösende Körper steht, nach Quadrat's Angabe, in seinen Eigenschaften dem von Laurent beschriebenen Benzoylazotid $C_{14}H_5N$ sehr nahe; er enthalte jedoch 1 Aeq. Kohlenstoff mehr und seine Formel sei $C_{15}H_5N$, nach welcher die Entstehung dieses Körpers aus dem Schwefelcyanbenzoyl sich durch einfaches Austreten von Schwefelkohlenstoff erklärte. Das in Alkohol lösliche harzartige Zersetzungsproduct war nicht rein darzustellen. — Von der Existenz der Schwefelcyanverbindung $C_{16}H_5NS_2$ ausgehend, gelangt Quadrat für die Constitution des Amygdalins zu demselben Ausdruck, wie Wöhler, über

dessen Ansicht schon im Jahresber. f. 1847 u. 1848, S. 820, berichtet wurde.

Rosenöl. Lavendelöl.

Guibourt (1) hat Mittheilungen gemacht über die Mittel, die Reinheit des Rosenöls zu erkennen; Bell (2) über die Darstellung des Lavendelöls.

Rautenöl.

R. Wagner (3) giebt an, dafs bei dem Erhitzen einer Mischung von Leberthran und concentrirter Schwefelsäure mit einem Alkali sich ein durchdringender Geruch nach Rautenöl entwickele, und bei der Destillation mit Wasser sehr wenig eines so riechenden Oels übergehe, welches hellgelb, gegen 300° siedend und leichter als Wasser sei. Er fand unter den flüchtigen Fettsäuren des Leberthrans Buttersäure und Caprinsäure, und erinnert daran, dafs das Rautenöl sich als das Aldehyd der Caprinsäure betrachten lasse (4). Ein mit Kalk gesättigtes Gemenge von Leberthran und Schwefelsäure, welches vor der Destillation einige Tage lang stehen geblieben war, gab als Destillat ein milchiges, nach Krausemünze riechendes Wasser.

Furfurol.

Döbereiner (5) hat einige, Fownes' und Cahours' Angaben (6) bestätigende Beobachtungen über das Furfurol mitgetheilt.

Flüchtiges Oel der Meerrettigwurzeln.

Bei Untersuchungen über die Bildung des scharfen ätherischen Oels der frischen Meerrettigwurzeln fand Winckler (7), dafs unversehrte Wurzeln, welche einige Stunden unter Weingeist im Wasserbad erhitzt wurden, so dafs der verdampfende Weingeist zurückflofs, ihre Schärfe verloren. Der bei dem Destilliren zuerst übergehende Weingeist schmeckte nicht scharf, enthielt auch kein ätherisches Oel. Dieselben zerschnittenen, mit demselben Wein-

(1) J. pharm. [3] XV, 345; Arch. Pharm. [2] LXI, 321; Pharm. Centr. 1849, 751. — (2) Pharm. J. Trans. VIII, 276; Pharm. Centr. 1849, 191; J. chim. méd. [3] V, 487. — (3) J. pr. Chem. XLVI, 155. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 720. — (5) Arch. Pharm. [2] LVIII, 1; J. pr. Chem. XLVI, 167. — (6) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 731. — (7) Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 96; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 504; Chem. Gaz. 1849, 421.

Flüchtiges Oel der Meerrettigwurzeln.

geist gekochten Wurzeln gaben eine Flüssigkeit, welche bei dem Abdampfen ein schmutzig-grünes Fett absetzte; die davon abfiltrirte Flüssigkeit hinterliefs bei dem Verdampfen einen braungelben Rückstand. Aus dem letztern zog 80procentiger Weingeist, mit Hinterlassung von Zucker, einen bräunlich-gelben amorphen Körper aus, der sich in Wasser löste und dann auf Zusatz von Myrosyn aus Senf, namentlich bei Zufügung von sehr wenig Alkali, bald scharfes Meerrettigöl entwickelte. — Durch Schütteln des erwähnten braungelben Rückstandes mit Alkohol und Abschlämmen konnte eine weifse pulverförmige Substanz von dem schmierigen Rückstand getrennt werden; erstere ist nach Winckler eine Verbindung von unkrystallisirbarem Zucker mit Kali, und an sie wahrscheinlich die Myronsäure im Meerrettig gebunden; der letztere bildet in Wasser gelöst mit Myrosyn sogleich scharfes Meerrettigöl, enthält aber auch noch Zucker und Kali. Winckler führt noch an, dafs ein der erwähnten Zuckerkaliverbindung gleiches Präparat sich darstellen lasse, wenn man holländischen Syrup mit der achtfachen Menge absoluten Alkohols längere Zeit schüttele, die entstehende weingeistige Lösung mit Thierkohle entfärbe, und mit alkoholischer Kalilösung versetze; es scheide sich weifses Zuckerkali ab, welches in heifsem Alkohol (wenn kein freies Kali vorhanden sei) sich ohne Zersetzung löse, aber an der Luft sich rasch zersetze. — Ueber die Darstellung der Myronsäure aus Meerrettig giebt Winckler (1) noch an, dafs man am besten den wiederholt mit absolutem Alkohol behandelten Rückstand von dem weingeistigen Auszug des Meerrettigs mit gut ausgewaschener Hefe versetze, und den Zucker durch die eintretende Gährung sich zerstören lasse; die dann abgedampfte Flüssigkeit gebe eine bräunlichgelbe syrupartige Masse (worin nach Winckler saures myrons. Kali), welche mit Myrosyn scharfes Oel bilde. — Diese Angaben machen

(1) Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 101.

eine ausführlichere und zu bestimmteren Resultaten führende Untersuchung sehr wünschenswerth.

Asafötidaöl. Hlasiwetz (1) hat das Asafötidaöl untersucht. — Die im Handel vorkommende Asafötida enthält einen gummiartigen Körper, ein Harz und ein flüchtiges Oel; starker Weingeist löst die beiden letzteren Bestandtheile auf. Am meisten Oel (höchstens ein Loth vom Pfund) erhält man aus der Asafötida, wenn man sie zerkleinert mit Wasser in gläsernen Gefäfsen und in einem Bad von Kochsalzlösung destillirt. Das übergehende Oel ist hellgelb, dünnflüssig, stark riechend, leicht löslich in starkem Weingeist und in Aether, nicht unbedeutend löslich in Wasser; es reagirt neutral, entwickelt bei dem Stehen (wie auch die rohe Asafötida) viel Schwefelwasserstoff, erstarrt in einer Kältemischung weder ganz noch theilweise, und kommt bei 135 bis 140° ins Sieden, wobei es sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt; es wird bei längerem Stehen unter Zutritt der Luft etwas sauer und anders riechend; in frischem Zustand ist es sauerstofffrei. Rohes Oel von verschiedenen Bereitungen enthielt 64,2 bis 69,3 pC. Kohlenstoff, 9,1 bis 10,5 Wasserstoff, 20,2 bis 25,4 Schwefel; Hlasiwetz betrachtet das rohe Oel als ein Gemenge von $C_{12}H_{11}S_2$ und $C_{12}H_{11}S$ in veränderlichen Verhältnissen. — Bei Destillation des Oels, während ein Strom von Ammoniakgas durch dasselbe geleitet wird, setzen sich bei 150° im Hals der Retorte weifse, glänzende, schon bei der Wärme der Hand flüchtige Krystallschuppen von Schwefelammonium ab; bei dem Erhitzen des Oels mit Einfach-Schwefelkalium findet bei 150°, mit Fünffach-Schwefelkalium bei 185° lebhafte Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt, während das Oel von aufgelöstem Schwefel immer dunkler wird. Salzs. Gas verändert die Farbe des Oels durch Roth und Violett in Schwarz und macht es dickflüssig;

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 23; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 4. 17; Chem. Gaz. 1850, 108.

Asafötidaöl. Chlor bewirkt dieselbe Farbenveränderung, Entwicklung von Salzsäure und Chlorschwefel, und Bildung einer theerartigen Masse. Kalium bewirkt in dem Oel Gasentwicklung und Bildung von Schwefelkalium; das zurückbleibende Oel mit (bis zu 9,4 pC.) verringertem Schwefelgehalt riecht aromatisch. Mit einem Ueberschufs von Silberoxyd bildet das Oel ein schwarzes, schon bei 100° (unter Wasserbildung) ins Kochen kommendes Gemische; das abdestillirende Oel hat die Zusammensetzung von rohem Oel (65,6 pC. Kohlenstoff, 10,1 Wasserstoff, 24,8 Schwefel wurden darin gefunden). — Die weingeistige Auflösung des rohen Oels giebt mit Platinchlorid je nach der Concentration und Temperatur der Flüssigkeiten und der Zeit der Einwirkung verschieden zusammengesetzte, gelbe oder braune Niederschläge; Hlasiwetz drückt die Zusammensetzung dreier von ihm dargestellter Niederschläge aus durch die Formeln

$$5\,(C_{12}H_{11}S_2 + PtS_2) + 3\,(C_{12}H_{11}Cl_2 + PtCl_2) + 6\,PtS_2$$
$$6\,(C_{12}H_{11}S_2 + PtS_2) + 2\,(C_{12}H_{11}Cl_2 + PtCl_2) + 4\,PtS_2 + 6\,PtS$$
$$7\,(C_{12}H_{11}S_2 + PtS_2) + 1\,(C_{12}H_{11}Cl_2 + PtCl_2) + 2\,PtS$$

und betrachtet das hiernach unverbundene Platinsulfid und Platinsulfür nur als beigemengt. — Concentrirte alkoholische Lösungen von rohem Oel und Quecksilberchlorid geben einen weifsen (später durch Schwefelquecksilber grau werdenden), flockigen Niederschlag; die Flüssigkeit riecht nach Knoblauch und reagirt sauer; zugleich bildet sich etwas schmierige Masse, durch Einwirkung von Salzsäure auf das Oel. Wird der Niederschlag mit concentrirtem Weingeist gekocht, so scheidet sich aus der entstehenden Lösung bei dem Erkalten ein weifses Salz (A) in mikroscopischen Krystallen aus; der kochende Weingeist läfst ein graulichweifses Pulver (B) ungelöst. Hlasiwetz giebt diesen Verbindungen die Formeln

$$(A)\ (C_{12}H_{10}S_2 + 5\,HgS) + C_{12}H_{10}Cl_2 + HgCl$$
$$(B)\ (C_{12}H_{10}S_2 + 2\,HgS) + 4\,Hg_2Cl + 4\,Hg_3S_2Cl$$

und versucht dieselben durch Halbiren auf Verbindungen von Allyl (C_6H_5) zu beziehen. Bei dem Zusammenreiben

Asafötidaöl.

einer dieser Verbindungen mit Schwefelcyankalium entwickelt sich ein starker Geruch nach Senföl, und einige Tropfen der beim Erhitzen übergehenden ölartigen Flüssigkeit geben mit Ammoniak dem Senfölammoniak ähnliche Krystalle. — Ein rosmarinartig riechendes flüchtiges Oel $C_{48}H_{44}S_9$ oder $C_{48}H_{45}S_9$ wird gebildet durch wiederholte Einwirkung eines concentrirten Gemisches von Bleioxyd mit Kali auf das rohe Oel, oder durch längeres Digeriren des rohen Oels mit feuchtem Bleioxydhydrat, oder durch Einleiten von schwefliger Säure in das rohe Oel, oder durch langsames Einwirken von rohem Oel auf Natronkalk von 200°; im letztern Falle entwickelt sich auch Schwefelwasserstoff, und im Rückstand ist Valeriansäure und Metacetonsäure enthalten (letztere Säuren finden sich auch in dem mit Asafötida destillirten Wasser; bei trockner Destillation des Harzes oder des gummiartigen Bestandtheils der Asafötida bilden sie sich nicht). Bei Behandlung des rohen Oels mit festem Aetznatron bei 120° entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff, und in dem Rückstand ist Ameisensäure und etwas Essigsäure enthalten; bei dem Auflösen des Rückstandes in Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches 76,9 pC. Kohlenstoff, 11,4 Wasserstoff und 11,6 Schwefel ergab (nach Hlasiwetz $C_{36}H_{33}S_2$). — Concentrirte Salpetersäure wirkt auf das rohe Oel heftig ein, selbst bis zu Entzündung; durch allmäligen Zusatz der Säure und zuletzt angewendetes Kochen erhält man eine orangegelbe Flüssigkeit, die mit Wasser verdünnt ein Harz absetzt; in dem Destillat der verdünnten Flüssigkeit ist Essigsäure und Metacetonsäure enthalten, im Rückstand Oxalsäure. — Auch bei Oxydation des rohen Oels durch Chromsäure bilden sich Essigsäure und Metacetonsäure. — Das Harz der Asafötida, aus der concentrirten weingeistigen Lösung (von der Behandlung der Asafötida mit Weingeist) mit Wasser ausgefällt, ist gelblich weifs, färbt sich aber an der Luft bald rosenroth; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe; bei der trocknen Destillation

Asafötidaöl. giebt es nach einander grüne, blaue, violette, rothe ölartige, aromatisch riechende Destillate, unter welchen das violette Destillat sich in Kalilauge mit intensiv-rother Farbe löst; die übergehenden Oele geben an Kalilauge Ameisensäure und Spuren von Essigsäure ab. — Der gummiartige Bestandtheil der Asafötida giebt bei der trockenen Destillation Ameisensäure und wenig Essigsäure.

Naphtalinverbindungen. Laurent (1) hat Untersuchungen über mehrere Naphtalinverbindungen mitgetheilt. — Als Producte der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Naphtalin $C_{20}H_8$ bilden sich zwei Säuren, deren eine (ein in Alkohol unlösliches Bleioxydsalz bildende) von Berzelius als *Naphtinunterschwefelsäure* bezeichnet und als $C_{11}H_{4\frac{1}{2}}O, S_2O_3 + HO$ betrachtet wurde; Laurent fand die Zusammensetzung des bei 220° getrockneten Bleioxydsalzes dieser Säure, welche von ihm als *Thionaphtalinsäure* bezeichnet wird, 2PbO, $C_{20}H_6$ $(SO_2)_2$, 2 SO_3, in dem bei 100° getrockneten noch 4HO. Für die früher als *Naphtalinunterschwefelsäure* benannte, von ihm als *Sulphonaphtalinsäure* bezeichnete Säure fand er den Wasserstoffgehalt des Bleioxydsalzes, Faraday's und Regnault's Untersuchungen dieser Säure bestätigend, entsprechend der Formel PbO, $C_{20}H_7$ (SO_2), SO_3. — Die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitronaphtalin $C_{20}H_7$ (NO_4) entstehende *Nitrosulfonaphtalinsäure* fand er identisch mit der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Sulfonaphtalinsäure entstehenden, HO, $C_{20}H_6$ (SO_2) (NO_4), SO_3. Es gelang ihm nicht, aus Dinitronaphtalin $C_{20}H_6(NO_4)_2$ Dinitrosulfonaphtalinsäure HO, $C_{20}H_5(SO_2)$ $(NO_4)_2$, SO_3 darzustellen. — Schon früher waren die *Chlorsulfonaphtalinsäure*, HO, $C_{20}H_6(SO_2)Cl$, SO_3, und die *Dichlorsulfonaphtalinsäure*, HO, $C_{20}H_5$ $(SO_2)Cl_2$, SO_3, von Zinin (2) dargestellt und analysirt worden. — Laurent hat jetzt auch noch die

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 390; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXII, 297. — (2) J. pr. Chem. XXXIII, 36; Berzelius' Jahresber. XXV, 825.

Naphtalinverbindungen.

Bromsulfonaphtalinsäure, HO, $C_{20}H_6$ (SO_2) Br, SO_3, untersucht. Zu ihrer Darstellung erhitzt man Bromnaphtalin $(C_{20}H_7Br)$ mit rauchender Schwefelsäure, verdünnt nach vollendeter Lösung mit Wasser, neutralisirt die Flüssigkeit mit Kali, erhitzt zum Sieden, filtrirt und läfst erkalten, wobei sich ein Krystallbrei ausscheidet, aus welchem man durch siedenden Alkohol das bromsulfonaphtalins. Kali, KO, $C_{20}H_6$ (SO_2) Br, SO_3 auszieht. Dieses Salz ist farblos, löst sich wenig in kaltem Wasser, ziemlich in heissem Wasser und in Alkohol; es krystallisirt knollenförmig und giebt mit salzs. Baryt bei Anwendung heifser concentrirter Lösungen einen krystallinischen, in kaltem Wasser wenig löslichen Niederschlag des entsprechenden Barytsalzes, durch Einwirkung kochender Salpetersäure ein gelbes, in Wasser nur wenig lösliches Salz, wahrscheinlich KO, $C_{20}H_5(SO_2)Br(NO_4)$, SO_3. — In gleicher Weise wird das Kalisalz der *Dibromsulfonaphtalinsäure*, KO,$C_{20}H_5(SO_2)Br_2$, SO_3, aus Dibromnaphtalin, $C_{20}H_6Br_2$, dargestellt, welches dem vorhergehenden ähnlich ist. — Wird Trichlornaphtalin $(C_{20}H_5Cl_3)$ in heifser rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Kali gesättigt, so bildet sich ein reichlicher gallertartiger Niederschlag; man erhitzt zum Sieden und filtrirt; bei dem Erkalten der selbst sehr verdünnten Flüssigkeit gesteht sie zu einer gallertartigen Masse, die aus mikroscopisch-feinen Nadeln besteht. Die Lösung dieses Salzes in heifsem Wasser giebt mit essigs. Bleioxyd einen aus mikroscopischen Nadeln bestehenden gallertartigen Niederschlag eines Bleisalzes, durch dessen Zersetzung mit Schwefelsäure die *Trichlorsulfonaphtalinsäure* erhalten wird. Ihre wässrige Lösung gesteht bei dem Erkalten zu einer Gallerte, aus der heifsen alkoholischen Lösung scheidet sie sich bei dem Erkalten als ein Krystallbrei ab; sie zersetzt die salzs. Salze, und selbst salpeters. und schwefels. Kali oder Natron. Ihre Salze haben die Zusammensetzung RO,$C_{20}H_4(SO_2)Cl_3$, SO_3; wird das Ammoniaksalz zu essigs. Kupferoxyd ge-

Naphtalinverbindungen.

setzt, Ammoniak zugefügt und erhitzt, so scheidet sich bei dem Abkühlen ein lilafarbiges Salz in gallertartigen Fäden ab, $CuO, C_{20}H_4(SO_2)Cl_3, SO_3 + 2 NH_3 + 4 HO$. — *Tetrachlorsulfonaphtalinsäure* entsteht bei der Lösung des Tetrachlornaphtalins ($C_{20}H_4Cl_4$) in rauchender Schwefelsäure; aus der mit Wasser verdünnten und mit Kali gesättigten Lösung setzt sich bei dem Erkalten das Kalisalz, $KO, C_{20}H_3(SO_2)Cl_4, SO_3$, in krystallinischen Flocken ab.

Laurent knüpft an diese Untersuchungen noch theoretische Betrachtungen, hinsichtlich deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

Benzol.

Laurent und Gerhardt (1) haben mehrere aus dem Benzol sich ableitende stickstoffhaltige Verbindungen untersucht, welche sie, wie auch die Dinitro-Diphenaminsäure (vergl. S. 351), als in die Diphen-Reihe gehörig bezeichnen, indem sie unter letzterer Benennung die Verbindungen zusammenfassen, welche aus zwei Atomen Benzol ($C_{12}H_6$) oder Phenol ($C_{12}H_6O_2$) sich ableiten, die zu Einem Atom zusammentreten. — Mitscherlich (2) beschrieb früher eine Verbindung $C_{12}H_5N$ oder $C_{24}H_{10}N_2$ (Azobenzid), welche bei der Destillation von Nitrobenzid ($C_{12}H_5NO_4$ oder $C_{24}H_{10}N_2O_8$) mit alkoholischer Kalilösung erhalten wird. Zinin (3) zeigte später, dafs hierbei zuerst eine andere Verbindung, $C_{12}H_5NO$ oder $C_{24}H_{10}N_2O_2$, (Azoxybenzid) gebildet wird. Laurent und Gerhardt bestätigen Zinin's Beobachtung. — Nach ihren Versuchen wird Azoxybenzid durch Kochen mit Salpetersäure zu einer gelben, in kochendem Alkohol oder Aether wenig löslichen Substanz; aus diesen Lösungen scheidet sich dieselbe in gelben krystallinischen Flocken ab, aus der Lösung in Salpetersäure in kleinen Nadeln; die Zusammensetzung dieser Substanz, des *Nitro-Azoxybenzids*, ist $C_{24}H_9(NO_4)N_2O_2$.

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 420; im Ausz. Compt. rend. XXIX, 489; Instit. 1849, 363; Pharm. Centr. 1849, 920. — (2) Pogg. Ann. XXXII, 225; Berzelius' Jahresber. XV, 432. — (3) J. pr. Chem. XXXVI, 98; Berzelius' Jahresber. XXVI, 809.

Benzol.

Durch alkoholische Kalilösung wird dasselbe in der Wärme rasch angegriffen, unter Bildung einer rothbraunen Lösung, welche auf Zusatz von Wasser einen rothbraunen Niederschlag giebt; dieser wird mit Alkohol gewaschen, getrocknet, in kochendem Terpenthinöl gelöst, und die Lösung heifs filtrirt, wo sich aus ihr sogleich ein krystallinisches orangerothes Pulver absetzt, welches mit Aether gewaschen wird; es ist in Alkohol und in Aether fast unlöslich und hat nach Laurent und Gerhardt die Zusammensetzung $C_{24}H_{9}N_{3}O_{2}$ (die Formel verlangt 68,2 pC. Kohlenstoff, 4,2 Wasserstoff, 19,9 Stickstoff; die Analyse gab 70,1 Kohlenstoff, 4,5 Wasserstoff, 17,5 Stickstoff, nach Laurent und Gerhardt defshalb, weil die analysirte Substanz noch etwas Terpenthinöl enthielt). Mit Brom scheint das Azoxybenzid ein dem Nitro-Azoxybenzid entsprechendes Substitutionsproduct zu bilden. — Wird das Azobenzid $C_{24}H_{10}N_{2}$ (1) mit rauchender Salpetersäure bis zu eintretender Einwirkung erwärmt und dann von der Wärmequelle entfernt, so krystallisiren bei dem Erkalten rothe Nadeln heraus; diese werden mit gewöhnlicher Salpetersäure und dann mit etwas Wasser gewaschen, mit Alkohol gekocht, die entstehende Lösung von dem Rückstand getrennt, und die aus ersterer bei dem Erkalten sich ausscheidenden plattgedrückten Nadeln mit etwas Alkohol und Aether gewaschen; die so erhaltene Verbindung ist *Nitro-Azobenzid*, $C_{24}H_{9}(NO_{4})N_{2}$, blafsorangegelb, schmelzbar, in Alkohol weniger löslich als das Azobenzid, aber löslicher als die folgende Verbindung. Wird das Azobenzid einige Minuten länger mit rauchender Salpetersäure erhitzt, so scheiden sich bei dem Erkalten rothe Nadeln ab, die durch Waschen mit Salpetersäure, Wasser und Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden; sie sind *Dinitro-Azobenzid*, $C_{24}H_{8}(NO_{4})_{2}N_{2}$, und

(1) Nach Laurent und Gerhardt kann das Azobenzid kein Nitryl sein, da es mit Kali-Kalk auf 250° erhitzt unverändert überdestillirt.

Benzol. schmelzen in der Wärme zu einer blutrothen Flüssigkeit, die bei dem Erkalten in Nadeln krystallisirt. Das Dinitro-Azobenzid bildet bei dem Kochen mit Alkohol und Schwefelammonium eine Basis; man kocht bis ein Theil des Alkohols verjagt ist, verdünnt mit Wasser, setzt einen schwachen Ueberschufs von Salzsäure zu, filtrirt, schlägt die Basis in der Wärme durch Ammoniak nieder und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Aether; die neue Basis, das *Diphenin*, ist gelb, von der Zusammensetzung $C_{24}H_{12}N_4$; Salpetersäure und Salzsäure lösen es mit rother Farbe, die letztere Lösung giebt mit Platinchlorid einen dunkelcarmoisinrothen Niederschlag, nach Laurent und Gerhardt $C_{24}H_{12}N_4$, 2 ClH, 2 $PtCl_2$. — Sie knüpfen an diese Untersuchung theoretische Betrachtungen, aus welchen wir Nachstehendes als ihre Schlufsfolgerungen hervorheben. Wenn in einem von einem Kohlenwasserstoff sich ableitenden Körper H durch N, NO_2 oder NO_4 ersetzt wird, so ist die entstehende Verbindung neutral wie der Kohlenwasserstoff selbst; wenn in einem von einem Kohlenwasserstoff sich ableitenden Körper H durch NH_2 ersetzt wird, so ist die entstehende Verbindung eine Basis; wenn ein Kohlenwasserstoff Sauerstoff, ohne dafs Substitution stattfindet, aufnimmt, so ist die entstehende Verbindung eine Säure.

Mesitylen o. Mesitilol. Das durch Einwirkung von 1 Volum concentrirter Schwefelsäure auf 2 Volume Aceton sich bildende Mesitylen oder Mesitilol fand Kane, welcher es zuerst untersuchte, der Formel C_6H_4 entsprechend zusammengesetzt, und für seinen Siedepunkt 135°. Cahours legte dem Mesitilol in Folge seiner Bestimmung der Dampfdichte die Formel $C_{12}H_8$ bei, unter welcher Annahme die bis 1849 bekannten Substitutionsverbindungen desselben $C_{12}H_6Cl_2$; $C_{12}H_6Br_2$; $C_{12}H_6(NO_4)_2$ zu schreiben waren. Der Siedepunkt des Mesitilols stimmt aber mit der Formel $C_{12}H_8$ nicht überein, da das Benzol $C_{12}H_6$ bei 80° siedet, und ein Mehrgehalt an Wasserstoff im Allgemeinen einen nie-

Mesitylen o. Mesitilol.

drigeren Siedepunkt bedingt. A. W. Hofmann (1) fand den Siedepunkt des durch wiederholte Rectification möglichst gereinigten Mesitilols zwischen 155 und 160°. Bei seinen Versuchen, das Atomgewicht des Mesitilols durch das Studium seiner Zersetzungsproducte zu bestimmen, fand er die Zusammensetzung des durch die Einwirkung von Brom entstehenden krystallinischen Körpers, wie früher Cahours, durch $C_{12}H_6Br_2$ ausdrückbar; die des Zersetzungsproducts durch eine Mischung von rauchender Salpeter- und Schwefelsäure, oder rauchende Salpetersäure allein, durch $C_{12}H_8(NO_4)_2$, wie gleichfalls schon Cahours (2) gefunden hatte (letztere Verbindung kann durch Umkrystallisiren aus Aceton leicht rein erhalten werden). Salpetersäure von geringerer Stärke wirkt anders. Durch wiederholtes Destilliren mit mäſsig starker Salpetersäure wird das Mesitilol zu einer krystallinischen, feine Nadeln bildenden Masse; mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt zeigt diese eine Zusammensetzung, die am einfachsten durch die Formel $C_{18}H_{10}(NO_4)_2$ ausdrückbar ist, welche durch die Umwandlung in Nitromesidin (vergl. S. 402) bestätigt wird. Diese Verbindung ist hiernach als *Dinitromesitilol* zu bezeichnen, und dem Mesitilol selbst die Formel $C_{18}H_{12}$ beizulegen; die früher bekannten Substitutionsverbindungen sind als *Trinitromesitilol* $C_{18}H_9(NO_4)_3$, *Trichloromesitilol* $C_{18}H_9Cl_3$ und *Tribromomesitilol* $C_{18}H_9Br_3$ zu betrachten. — Nach der Formel $C_{18}H_{12}$ ist das Mesitilol mit dem Cumol isomer; diese wird auch durch die Zusammensetzung der *Mesitilolschwefelsäure* bestätigt. Rauchende Schwefelsäure löst das Mesitilol zu einer braunen Flüssigkeit (bei Erwärmung tritt Verkohlung ein), in welcher eine ein lösliches Bleisalz bildende Säure enthalten ist. Dieses Bleisalz ist in Wasser und in Alkohol sehr löslich; nach Behand-

(1) Chem. Soc. Qu. J. II, 104; Ann. Ch. Pharm. LXXI, 121; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 238; 1850, 65; Compt. rend. XXVIII, 130; Instit. 1849, 25; J. pharm. [3] XVI, 310. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 733.

lung der Lösung mit Thierkohle kann es in weifsen Nadeln krystallisirt erhalten werden, welche die Zusammensetzung PbO, $C_{18}H_{11}S_2O_5$ haben.

Kohlenwasserstoffe aus Schieferöl.

Nach einer kurzen Notiz (1) hat Saint-Evre durch fractionirte Destillation des flüchtigen Oels aus Schiefer (*huile de schiste*), Behandlung der Destillate mit concentrirter Schwefelsäure und wiederholtes Rectificiren über geschmolzenes Aetzkali und über wasserfreie Phosphorsäure folgende verschiedene Kohlenwasserstoffe dargestellt: $C_{72}H_{68}$ (oder $C_{72}H_{34}$?) mit dem Siedepunkt 275 bis 280°; $C_{56}H_{52}$ (oder $C_{56}H_{26}$?) mit dem Siedepunkt 255 bis 260°; $C_{52}H_{48}$ (oder $C_{52}H_{24}$?) mit dem Siedepunkt 215 bis 220°; $C_{36}H_{32}$ (oder $C_{36}H_{16}$?) mit dem Siedepunkt 132 bis 135°. (Saint-Evre hat nicht angegeben, ob er seinen Formeln das Verhältnifs H zu C wie 1 zu 6 oder wie 0,5 zu 6 zu Grunde legt.) Mit rauchender Salpetersäure geben diese Körper flüssige Nitro-Substitutionsverbindungen, und diese mit Schwefelammonium organische Basen.

Terpenthinöl.

Cailliot hat die bei der Zersetzung des Terpenthinöls durch Salpetersäure (2) sich bildende *Terebinsäure* einer näheren Untersuchung unterworfen, von welcher bis jetzt nur ein kurzer Auszug (3) bekannt geworden ist. Die Terebinsäure, im freien Zustande $C_{14}H_{10}O_8$, zerfällt nach ihm durch Erhitzung in *Pyroterebinsäure* und Kohlensäure; sie bildet lösliche und krystallisirbare Salze von der Formel RO, $C_{14}H_9O_7$. Bei der Darstellung basischer Salze erhielt er ein unlösliches Bleioxydsalz 2 PbO, $C_{14}H_8O_6$, und andere basische Salze 2 RO, $C_{14}H_{10}O_8$ (er nimmt in diesen eine zweibasische *Diaterebinsäure* an) und 2 RO, $C_{14}H_{13}O_{11}$ (er nimmt in diesen eine zweibasische *Metaterebinsäure* an). Das Bleioxyd bilde mit diesen Säuren Verbindungen, von welchen sich zwei ähnlich wie Säuren verhalten. Die ätherartigen Verbindungen der Terebinsäure,

(1) Compt. rend. XXIX, 339; Instit. 1849, 306. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 727. — (3) Instit. 1849, 353; Phil. Mag. [3] XXXVI, 76.

$C_{14}H_9O_7$, $C_nH_{n+1}O$, gehen mit Basen Verbindungen ein; Terpenthinöl. das terebins. Aethyloxyd bilde mit Baryt eine leicht zersetzbare Verbindung $C_{14}H_8O_6$, BaO, C_4H_5O.

Die flüchtigen Producte von der Oxydation des Terpenthinöls durch Salpetersäure hat F. C. Schneider (1) untersucht, und nachgewiesen, dafs sich dabei flüchtige Säuren $C_nH_nO_4$ bilden. Terpenthinöl wurde durch sehr allmäligen Zusatz von dem 5- bis 6fachen Gewicht concentrirter Salpetersäure (nur ganz im Anfang und am Ende der Oxydation wurde Erwärmung angewendet) in einer Retorte oxydirt, deren Hals sehr bedeutend verlängert und gut abgekühlt war; nach vollendeter Oxydation war der Rückstand homogen, und bei dem Erkalten schied sich eine braunrothe harzige Substanz aus, die mit der bei Oxydation der Destillationsproducte der Fette erhaltenen (S. 345) Aehnlichkeit hatte. Das grünlichgelbe Destillat wurde mit kohlens. Kali gesättigt, nach dem Auskrystallisiren des Salpeters die Mutterlauge mit Schwefelsäure destillirt, das schwach milchige, saure, nach Essigsäure und ranziger Butter riechende Destillat mit kohlens. Natron gesättigt, mit salpeters. Silberoxyd zersetzt (Reduction des Silberoxyds trat hierbei, namentlich bei dem Kochen, ein), der Niederschlag der entstehenden Silberoxydsalze durch wiederholtes Behandeln mit wenig Wasser und Umkrystallisiren der aus den so erhaltenen Lösungen sich abscheidenden Salze zerlegt, und auf diese Art die Silberoxydverbindungen von Buttersäure, Metacetonsäure und Essigsäure, und Doppelsalze zweier dieser Säuren zu gleichen Atomgewichten erhalten.

Deville (2) hat Untersuchungen über das Terpenthinölhydrat oder Terpin (3) veröffentlicht, von welchen schon 1843 ein Auszug (4) erschienen war. Wir heben

(1) Wien. Acad. Ber. 1849, Nov. u. Dec., 337. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 80; Ann. Ch. Pharm. LXXI, 348; im Ausz. J. pr. Chem. XLVIII, 62; Pharm. Centr. 1849, 689. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 725. — (4) Rev. scientif. industr. XV, 66; Instit. 1843, 89; Berzelius' Jahresber. XXIV, 477.

Terpenthinöl. daraus nur Folgendes hervor. Die aus dem Terpenthinöl bei Zusammenstehen mit Alkohol und Salpetersäure sich ausscheidende Verbindung $C_{20}H_{22}O_6$ sei nur isomer, aber nach der Krystallform nicht identisch mit der manchmal aus Terpenthinöl ohne jene Zusätze sich abscheidenden Verbindung; die durch Erwärmung oder im luftleeren Raume aus der ersteren sich bildende Verbindung $C_{20}H_{20}O_4$ (von der Dampfdichte 6,26) werde an feuchter Luft wieder zu $C_{20}H_{22}O_6$; durch Chlorwasserstoff werden diese Verbindungen zu $C_{20}H_{18}Cl_2$, aus welcher letzteren Verbindung durch Kalium ein Oel von den Eigenschaften des Citronenöls abgeschieden werde; durch wasserfreie Phosphorsäure werden Terpenthinöl ($C_{20}H_{16}$), $C_{20}H_{20}O_4$ und $C_{20}H_{22}O_6$ zu Wasser, flüchtigerem Tereben $C_{20}H_{16}$ und weniger flüchtigem Colophen ($C_{40}H_{32}$) zersetzt.

Deville hat noch mehrere, zum Theil frühere Mittheilungen von ihm vervollständigende Angaben über andere flüchtige Oele gemacht. — Elemiöl (100 gutes Elemiharz gaben über 13 pC. Oel) hat im reinen Zustand das spec. Gew. 0,849 bei 11°, den constanten Siedepunkt 174° bei 755^{mm} Barometerstand, den Brechungsindex 1,4719 bei 14°, die schon von Stenhouse (1) dafür gefundene Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$ und die (beobachtete) Dampfdichte 4,84; es bildet mit Chlorwasserstoff zwei Verbindungen von gleicher Zusammensetzung $C_{20}H_{18}Cl_2$, deren eine fest und krystallisirbar, die andere flüssig ist (2). — Das Oel des Harzes von *Bursera gummifera* (das Harz giebt etwa 4,7 pC. Oel, welches letztere auch als *Essence de gomart*, Gomartöl, bezeichnet wird) wurde durch Stehenlassen mit festem Kali, Behandeln mit Kalium und Rectificiren gereinigt; es ist dann farblos und riecht dem Terpenthinöl ähnlich, mit welchem es auch gleiche Zusammensetzung

Elemiöl.

Oel des Harzes von Bursera gummifera.

(1) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 304; Berzelius' Jahresber. XXI, 351. — (2) Deville's frühere Mittheilung über Elemiöl vergl. Compt. rend. XII, 184; Instit. 1841, 22; Berzelius' Jahresber. XXII, 296.

($C_{20}H_{16}$) und gleiche Dampfdichte (beobachtet 4,70) hat. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff entstehen zwei Producte, von denen eines durch starke Abkühlung und Auspressen zwischen Fliefspapier in weifsen, seideglänzenden, mit der aus Citronenöl sich bildenden Verbindung isomeren Nadeln, $C_{20}H_{18}Cl_2$, erhalten wird.

Wirkung von Kali auf Balsame.

Scharling (1) hat über die Einwirkung von Kali auf Balsame folgende Angaben gemacht. Ein Theil peruvianischer Balsam mit 2 bis 3 Theilen Kalilösung von 1,3 spec. Gew. 24 Stunden in Berührung und dann destillirt, gebe als Destillat Wasser, ein schwereres und ein leichteres Oel. Das schwerere Oel habe, getrocknet und rectificirt, das spec. Gew. 1,03 und den Siedepunkt 205°; es rieche zuerst schwach, nach einiger Zeit wie Zimmtsäureäther, und bleibe bei — 15° flüssig. Das leichtere Oel koche bei etwa 180° und werde bei — 15° gröfstentheils fest. Beide Flüssigkeiten geben mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff eine feste Masse, welche mit Kupferoxyd- und Bleioxydsalzen die Reactionen der Xanthonsäure zeigen. Die öligen Flüssigkeiten, die bei der Destillation des peruvianischen Balsams für sich, oder mit Kochsalzlösung oder mit Zinkchlorid, übergehen, zeigen dieses Verhalten mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff nicht; wohl aber das Destillat, welches aus einem Gemenge von kohlens. Natron und dem Rückstand der Behandlung von peruvianischem Balsam mit wässrigem kohlens. Natron dargestellt sei. Da anerkannte Aether, z. B. Essigäther, bei Behandlung mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff eine Masse geben, welche die Reactionen der Xanthonsäure zeige, so habe man anzunehmen, Zimmtsäureäther präexistire zwar nicht in dem peruvianischen Balsam, werde aber wahrscheinlich durch die Einwirkung starker Basen auf diesen gebildet. — Bei Destillation des flüssigen Storax mit Kali erhalte man ein mit Simon's Styraçon (vergl. S. 450) übereinstimmendes Oel,

(1) Chem. Gaz. 1849, 417.

welches gleichfalls mit Kali und Schwefelkohlenstoff das oben angegebene Verhalten zeige und wohl gleichfalls als ein zusammengesetzter Aether zu betrachten sei; dieses Verhalten zeige aber nicht das Destillat von Copaivabalsam, der vorher mit Kali behandelt worden sei. Auch Terpenthinöl gebe mit Kalihydrat (das nicht allzu wasserhaltig sein dürfe) und Schwefelkohlenstoff eine Masse, deren Reactionen grofse Aehnlichkeit mit denen der Xanthonsäure haben.

Storax. In dem flüssigen Storax hatte Bonastre (1) 1827 einen neutralen krystallisirbaren Körper, das *Styracin*, aufgefunden; E. Simon (2) fand 1839 darin ein flüchtiges Oel *(Styrol)*, Styracin, Zimmtsäure und mehrere Harze, und er beobachtete, dafs das Styracin durch Aetzkali zu Zimmtsäure und einem schwerflüchtigen Oele, *Styraçon*, wird; R. F. Marchand fand damals die Zusammensetzung des Styracins $C_{24}H_{11}O_2$. Hierher gehörige Untersuchungen sind 1849 von E. Kopp (nur den Resultaten nach) und von Toel veröffentlicht worden.

Nach E. Kopp (3) ist das Styrol identisch mit dem Cinnamin oder Cinnamol ($C_{16}H_8$), wie dies durch Destillation von Zimmtsäure mit Baryt erhalten wird. Das Styracin kann nach ihm im amorphen und im krystallisirten Zustande erhalten werden, und sei im ersteren identisch mit Fremy's (4) Cinnameïn, im letztern mit desselben Metacinnameïn; seine Zusammensetzung sei $C_{36}H_{16}O_4$. Das Styraçon sei identisch mit Fremy's Peruvin (5), und habe die Formel $C_{18}H_{12}O_2$. Die Zersetzung des Styracins durch Aetzkali zu Zimmtsäure und Styraçon sei ausgedrückt durch $C_{36}H_{16}O_4 + 2\,HO = C_{18}H_8O_4 + C_{18}H_{12}O_2$. Das Styracin verhalte sich somit den Fetten ähnlich, welche sich mit Alkalien zu Säure und Glycerin zersetzen. — Zur

(1) J. pharm. [2] XIII, 151; Berzelius' Jahresber. VIII, 261. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXI, 265; Berzelius' Jahresber. XX, 406. — (3) Instit. 1849, 182; Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 140. — (4) Ann. ch. phys. [2] LX, 180; Ann. Ch. Pharm. XXX, 324; Berzelius' Jahresber. XX, 396. 404. — (5) Daselbst (Berzelius' Jahresber. XX, 400).

Storax.

Darstellung der verschiedenen Bestandtheile des Storax empfiehlt Kopp, ihn mit seinem 5- bis 6fachen Gewicht an Wasser zu destilliren, wobei das Styrol mit dem Wasser übergeht. Aus dem Rückstand von der Destillation wird durch oftmaliges Ausziehen mit schwacher Lösung von kohlens. Natron die Zimmtsäure gewonnen, der wässrige Auszug concentrirt und mit überschüssiger kochender Salzsäure zersetzt, wo sich (mit harzartigen Stoffen verunreinigte) Zimmtsäure ausscheidet; bei behutsamer Destillation derselben geht zuerst fast reine Zimmtsäure über, später mit empyreumatischen Oelen verunreinigte, welche letztere Verunreinigung durch Filtriren der heifsen wässrigen Lösung durch ein heifs gehaltenes Filter entfernt werden kann. Kopp empfiehlt diese Methode zur Darstellung der Zimmtsäure. Aus dem mit kohlens. Natron ausgezogenen Rückstand wird durch Auskneten eine gelbe, ölartige Flüssigkeit gewonnen, welche in der Wärme filtrirt dann bald zu Styracin erstarrt; letzteres wird durch Behandeln mit dem 10fachen Gewicht Alkohol von 50° und starkes Abkühlen der erhaltenen Lösung in Nadeln krystallisirt rein erhalten; es schmilzt bei 38° und wird dabei häufig in den unkrystallisirbaren Zustand übergeführt. Der harzartige Rückstand, aus welchem das Styracin ausgeknetet wurde, wird zweckmäfsig mit ätzendem Kali oder Natron zur Darstellung von Zimmtsäure und Styraçon destillirt; letzteres ist eine farblose Flüssigkeit, bei 254° siedend, in niedriger Temperatur erstarrend und bei 8° wieder schmelzend.

Mit E. Kopp's Angaben stimmen Toel's (1) Versuche über das Styracin nicht überein. Letzterer bereitete das Styracin, indem er den Storax mit einer Lösung von kohlens. Natron destillirte, aus dem Rückstand das zimmts.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 806; Arch. Pharm. [2] LVIII, 195; Instit. 1849, 157; J. pharm. [3] XVI, 89; Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 414.

Storax. Natron auszog, und die zurückbleibende ausgewaschene und getrocknete Harzmasse wiederholt mit kaltem Alkohol macerirte, welcher das meiste Styracin nur wenig gefärbt zurückliefs. Dieses wurde dann aus einer Mischung von Alkohol und Aether wiederholt umkrystallisirt. Es bildet so dargestellt lange büschelförmig gruppirte Prismen, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in Aether leicht löslich, schmilzt bei 44°, bleibt dann nach dem Erkalten lange amorph, erstarrt aber später (bei Berührung mit einem spitzen Körper von dem Berührungspunkt aus augenblicklich) zu concentrisch gruppirten Krystallwarzen. Toel leitet aus seinen Analysen für das Styracin die Formel $C_{60}H_{28}O_6$ ab (1). — Bei dem Destilliren mit überschüssiger starker Kalilösung bildet sich Zimmtsäure, aber als flüchtiges Zersetzungsproduct wurde nicht das von Simon (S. 450) als Styraçon bezeichnete Oel erhalten, sondern nur ein krystallisirender Körper, welchen Toel als *Styron* bezeichnet. Das milchige Destillat klärt sich bei ruhigem Stehen, und erfüllt sich mit feinen Krystallnadeln von Styron; bei starker Abkühlung condensirt sich das Styron schon im Kühlrohr krystallinisch. Aus dem Wasser, aus welchem das Styron herauskrystallisirte, kann man durch Sättigen mit Kochsalz oder durch Schütteln mit Aether noch mehr Styron gewinnen. Das Styron bildet lange seidenglänzende Nadeln, riecht angenehm, den Hyacinthen ähnlich, schmilzt bei 33°, sublimirt in höherer Temperatur unverändert, ist in Wasser ziemlich, in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen leicht löslich. Bei dem Erkalten der heifsen wässrigen Lösung scheiden sich Oeltröpfchen aus, welche in Krystallnadeln übergehen. Mit Braunstein und verdünnter Schwe-

(1) R. F. Marchand hat (Ann. Ch. Pharm. LXXI, 357; J. pr. Chem. XLVII, 184) erörtert, dafs seine früheren Analysen, die zu der Formel $C_{24}H_{11}O_2$ führten (S. 450), durch Berechnung nach dem neuen Atomgewicht des Kohlenstoffs u. a. sich auch mit Toel's Formel vereinigen lassen.

Storax.

felsäure giebt es, wie das Styracin, Bittermandelöl. Toel leitet aus seinen Analysen für das Styron die Formel $C_{42}H_{23}O_5$ ab; er betrachtet das Styracin $C_{60}H_{28}O_6$ als einen den Fetten analogen Körper, welcher durch Alkalien in Zimmtsäure $C_{18}H_7O_3$ (im hypothetisch-wasserfreien Zustand) und ein hypothetisches *Styryloxyd* $C_{42}H_{21}O_3$ zerlegt werde, welches letztere durch Aufnahme von 2 HO Styron gebe. — Getrocknetes Chlorgas verwandelt das Styracin unter schwacher Wärmeentwicklung in eine zähe Masse; zur Vollendung der Einwirkung mufs auf 100° erhitzt werden. Das Product, *Chlorstyracin*, ist gelb, zähe und klebend, in Wasser unlöslich, aus der Lösung in heifsem Alkohol oder Aether sich amorph abscheidend; seine Zusammensetzung ist nach Toel $C_{60}H_{21}Cl_7O_6$. — Wird eine alkoholische Lösung des Chlorstyracins mit überschüssiger alkoholischer Kalilösung vermischt, so erstarrt das Ganze nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Brei von Chlorkalium und chlorzimmts. Kali; dieser wird mit Weingeist gewaschen, ausgeprefst, in wenig siedendem Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure übersättigt, wo sich bei dem Erkalten in langen Nadeln *Chlorzimmtsäure* ausscheidet, die durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Sie bildet lange glänzende Nadeln, ist geruchlos, schmilzt bei 132°, sublimirt in höherer Temperatur unverändert, ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem mehr löslich (der Ueberschufs an Säure in der bei Siedehitze gesättigten Lösung schmilzt zu Oel), und leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Ihre Zusammensetzung ist $C_{18}H_6ClO_3$, HO, die ihres Silbersalzes (durch wechselseitige Zersetzung aus heifsen Lösungen in kleinen, sich am Licht färbenden Nadeln erhalten) AgO, $C_{18}H_6ClO_3$. Das Barytsalz krystallisirt aus der heifsen wässrigen Lösung in Blättern, die noch 1 At. Krystallwasser enthalten. Bei der Zersetzung des Chlorstyracins durch Kali bildet sich neben der Chlorzimmtsäure noch ein chlorhaltiges Oel, welches in dem Alkohol gelöst bleibt; wird der meiste Alkohol vorsichtig abdestillirt, so

Storax. scheidet es sich auf Zusatz von Wasser zu dem Rückstand mit brauner Farbe unten ab; bei Destillation mit Wasser geht es mit demselben ziemlich farblos über, wird aber an der Luft schnell wieder braun; es hat grofse Aehnlichkeit mit dem Oel, welches Stenhouse (1) durch Einwirkung von Chlor auf Zimmtsäure erhielt.

Strecker (2) zeigte, dafs mit Toel's Analysen auch die Formeln $C_{18}H_{10}O_2$ für Styron, $C_{36}H_{16}O_4$ für Styracin, $C_{36}H_{12}Cl_4O_4$ für Chlorstyracin vereinbar sind. Das Styron stände hiernach zu der Zimmtsäure $C_{18}H_8O_4$ in derselben Beziehung, wie der Holzgeist zur Ameisensäure, der Alkohol zur Essigsäure u. s. w.; das Styracin würde durch Alkalien unter Aufnahme von 2 HO in Styron und Zimmtsäure zersetzt.

Hinsichtlich Scharling's Angaben vergl. S. 449.

Neue Sorte Copaiva-Balsam. Die bisher beobachteten Sorten von *Balsamum Copaivae* geben mit Kali- oder Ammoniaklösung im richtigen Verhältnisse gemischt eine mehr oder weniger klare Lösung, und aus der letztern setzen sich nach einiger Zeit Krystalle von copaivas. Ammoniak ab. Posselt (3) hat eine Sorte dieses Balsams untersucht, welche, obwohl unverfälscht, diese Reactionen nicht zeigt; sie riecht und schmeckt wie die gewöhnlichen Sorten dieses Balsams, ist aber dünnflüssiger, heller gelb, von 0,94 spec. Gew., und bildet mit Kali oder Ammoniak in jedem Verhältnifs ein trübes Gemenge, aus welchem sich der Balsam bald wieder scheidet; in Alkohol löst sie sich nur unvollständig. Diese neue Sorte enthält 82 pC. Oel und 18 pC. Harz. — Das durch Destillation mit Wasser erhaltene Oel ist ebenso rectificirt und über Chlorcalcium getrocknet farblos, dickflüssig, leicht in Aether, ziemlich wenig in absolutem Alkohol löslich, von starkem und reinem Copaivageruch und brennendem

(1) Phil. Mag. [3] XXVII, 366; Berzelius' Jahresber. XXVI, 454. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXX, 10; Pharm. Centr. 1849, 507. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 67; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 281.

Geschmack, dem spec. Gew. 0,91; es siedet bei 252° unter Zersetzung und Erhöhung des Siedepunkts; es absorbirt trockenes salzs. Gas unter Bildung einer braunen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit, aus welcher keine krystallisirbare Verbindung abgeschieden werden konnte. Dieses Oel, welches Posselt als Para-Copaivaöl bezeichnet, ist nach den atomistischen Verhältnissen $C_{10}H_8$ zusammengesetzt; es verpufft mit rauchender Salpetersäure, bildet bei Kochen mit verdünnter Salpetersäure ein Harz, flüchtige Säuren und eine geringe Menge einer zurückbleibenden, in farblosen Blättchen krystallisirbaren Säure; es löst Jod ohne starke Reaction, und wird durch Einwirkung von Chlor gelb und zähe. — Im Rückstand von der Destillation des neuen Copaivabalsams mit Wasser bleibt ein Gemenge zweier indifferenter Harze; ein in Alkohol lösliches ist hellgelb, nicht krystallisirbar, und enthält im Mittel 60,0 pC. Kohlenstoff, 8,3 pC. Wasserstoff, 31,7 pC. Sauerstoff; das in Alkohol unlösliche löst sich leicht in Aether oder Steinöl, ist gleichfalls hellgelb und unkrystallisirbar, und enthält im Mittel 81,9 pC. Kohlenstoff, 10,5 Wasserstoff, 7,6 Sauerstoff; beide Harze lösen sich nicht in Alkalien.

Neue Sorte Copaiva-Balsam.

Van den Broek (1) hat Versuche angestellt über die Bläuung der weingeistigen Tinktur des Guajakharzes durch frische Kartoffeln; er kommt zu dem Schlufs, diese Bläuung geschehe unter wesentlicher Mitwirkung der atmosphärischen Luft und des eiweifsartigen Bestandtheils der Kartoffeln.

Guajakharz.

Im vorigen Jahresbericht, S. 767 ff., wurden Schunck's Untersuchungen über die Farbstoffe der Krappwurzel besprochen, und zugleich bemerkt, dafs Publicationen von ihm, die mit der von uns hauptsächlich benutzten Abhand-

Farbstoffe der Krappwurzel.

(1) Scheikundige Onderzoekingen, V, 3. Stuk, 210.

Farbstoffe der Krappwurzel. lung etwa gleichzeitig bekannt wurden, in einzelnen Beziehungen abweichende (von uns im vorigen Jahresbericht in den Anmerkungen zu S. 767 ff. angeführte) Angaben enthielten. Neuere Mittheilungen von Schunck (1) zeigen, dafs er die im vorigen Jahresbericht S. 767 bis 777 im Text mitgetheilten Angaben als die richtigeren, aus seinen vollständigeren Untersuchungen hervorgegangenen betrachtet, und die in den Anmerkungen mitgetheilten als irrig erkennt.

Wongshy. W. Stein (2) hat einen unter der Bezeichnung *Wongshy* aus Batavia eingeführten neuen Farbstoff, die Samenkapseln einer Gentianee, untersucht. Wasser und Weingeist färben sich damit je nach der Concentration der entstehenden Lösung gelb bis feuerroth, Aether (welcher zugleich ein braunes Oel auszieht) weingelb bis braungelb. Der wässrige Auszug enthält auch Pektin und Zucker; die durch Alkohol vom Pektin befreite Flüssigkeit, deren Reactionen Stein ausführlich untersucht hat, giebt mit Baryt- und Kalkwasser gelbe Niederschläge, aus welchen durch Säuren der Farbstoff mit zinnoberrother Farbe abgeschieden wird, der aber nun unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol und in Aether ist. In Beziehung auf die sonst noch von Stein angegebenen Einzelnheiten müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Purree o. Jaune indien. In dem unter dem Namen Purree oder Jaune indien im Handel vorkommenden Farbstoff ist, an Magnesia gebunden, eine Säure enthalten, welche Erdmann (3) als Euxanthinsäure, Stenhouse (4) als Purrinsäure bezeichnete; sie giebt durch Erhitzen Erdmann's Euxanthon, Stenhouse's Purrenon oder Purron, und beide durch Be-

(1) Report of the British Assoc. for 1848; Reports of researches in science, 57; Phil. Mag. [3] XXXV, 204; J. pr. Chem. XLVIII, 299; Pharm. Centr. 1850, 161. — (2) Aus Hülsse und Stöckhardt's polytechn. Centralbl. 1849, 19. Lieferung in J. pr. Chem. XLVIII, 329; Pharm. Centr. 1850, 140; Chem. Gaz. 1850, 73. — (3) J. pr. Chem. XXXIII, 190; XXXVII, 385; Berzelius' Jahresber. XXV, 680; XXVII, 306. — (4) Ann. Ch. Pharm. LI, 423; Berzelius' Jahresber. XXV, 680.

handeln mit Chlor, Brom, Schwefelsäure und Salpetersäure Zersetzungsproducte, die namentlich von Erdmann genauer untersucht wurden. Laurent (1) hat, gestützt auf eigene Analysen der Euxanthinsäure und des Euxanthons und auf andere Berechnung der Analysen von Erdmann und Stenhouse, andere (im Folgenden nach der in diesem Jahresbericht gebräuchlichen Art geschriebenen) Formeln für diese und die sich daraus ableitenden Verbindungen vorgeschlagen, als die Zersetzungen selbst besser erklärend und mit seinen und Gerhardt's Ansichten über die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen übereinstimmend. Entsprechend einer früheren Vermuthung Gerhardt's ist auch nach ihm die getrocknete Euxanthinsäure $C_{42}H_{18}O_{22}$, die Säure in neutralen Salzen $C_{42}H_{17}O_{21}$ (Erdmann hatte für beide $C_{40}H_{16}O_{21}$ angenommen), das Euxanthon $C_{40}H_{12}O_{12}$ (nach Erdmann $C_{13}H_{4}O_{4}$), und die Bildung des letztern ausgedrückt durch $C_{42}H_{18}O_{22} = C_{40}H_{12}O_{12} + 2\,CO_2 + 6\,HO$. Die Kokkinonsäure hält er für $C_{12}H_{3}(NO_4)O_6$, entstehend aus einer Säure $C_{12}H_4O_6$; die Porphyrinsäure für $C_{26}H_3(NO_4)_3O_8$, entstehend aus einer Säure $C_{26}H_6O_8$, welcher letzteren er den Namen Porphyrinsäure beilegt; Erdmann's Oxyporphyrinsäure scheint ihm von des letzteren Porphyrinsäure nicht verschieden zu sein; die Oxypikrinsäure (Styphninsäure) will er $C_{12}H_3(NO_4)_3O_6$ schreiben, und ihre Entstehung von $C_{12}H_6O_4$ ableiten; er giebt Formeln, welche die Zersetzung der Euxanthinsäure und des Euxanthons durch Salpetersäure und die Bildung der genannten stickstoffhaltigen Säuren deutlich machen sollen, nach welchen Formeln aber die von Laurent als Porphyrinsäure bezeichnete Verbindung plötzlich $C_{26}H_8O_8$ wäre.

Purree o. Jaune indien.

Kerndt (2) fand in den Spargelbeeren einen gelben Farbstoff (*Chrysoïdin*) und einen rothen (*Eoïdin*), welcher letztere keineswegs mit dem Orleanfarbstoff identisch sei

Farbstoffe der Spargelbeeren.

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 377. — (2) Dissertatio de fructibus asparagi et bixae orellanae; Lipsiae, 1849.

(wie dies von Braconnot (1) behauptet worden war). Für das reine Chrysoïdin giebt Kerndt die Formel $C_{24}H_{22}O_8$, für das Eoïdin $C_{24}H_{22}O_3$, für den Orleanfarbstoff $C_{16}H_{13}O_2$. (Wird diese Formel für den letzteren $\frac{3}{2}$ fach genommen, so wird sie $C_{24}H_{19\frac{1}{2}}O_3$, nahe dieselbe Zusammensetzung ausdrückend, wie die von Kerndt für das Eoïdin angenommene.)

Farbstoffe der Flechten.

Stenhouse (2) hat seine früheren (3) Untersuchungen über die Farbstoffe der Flechten fortgesetzt.

Untersuchung von Gyrophora pustulata.

Gyrophora pustulata (in Canada *Tripe de roche* genannt) wird für die Bereitung von Orseille benutzt, obgleich ihr Gehalt an Farbstoff kaum $\frac{1}{12}$ von dem in *Roccella Montagnei* enthaltenen (4) ist. Die untersuchte Varietät stammte von Norwegen; das färbende Princip wurde durch Maceration der Flechte mit Kalkmilch ausgezogen und aus dem Auszug durch Salzsäure als ein gallertartiger, rothbrauner Niederschlag ausgefällt. Dieser wurde mit kaltem Wasser gewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet und zur Entfernung einer grünen harzartigen Substanz mit schwachem Weingeist bis nahe zum Kochen erhitzt; das ungelöst Gebliebene wurde mit viel Thierkohle und starkem Alkohol (doch nicht bis zum Kochen) erwärmt, wobei eine braune humusartige Substanz ungelöst blieb; aus der filtrirten Flüssigkeit setzte sich das färbende Princip in kleinen warzenförmigen Krystallen ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten wurden. Stenhouse bezeichnet dasselbe als *Gyrophorsäure*; diese bildet im reinen Zustand kleine, weiche, farblose, geruch- und geschmacklose Krystalle, die in kaltem und siedendem Wasser fast unlöslich, in Alkohol und in Aether schwer löslich sind; die Lösungen reagiren nicht auf Lackmus, aber auf den

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 788. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXX, 218; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 625; Chem. Gaz. 1849, 265; Phil. Mag. [3] XXXIV, 463; Instit. 1849, 268. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 750. — (4) Vergl. daselbst, 756.

geringsten Zusatz eines Alkalis alkalisch. Die Zusammensetzung der im luftleeren Raum getrockneten Säure ist nach Stenhouse $C_{36}H_{18}O_{15}$. Bei dem Kochen dieser Säure mit einem Ueberschufs von Alkalien oder alkalischen Erden wird sie unter Bildung von Kohlensäure zu Orcin; bei dem Kochen mit wenig Alkali wird sie, entsprechend wie die Orsellsäure (1), zu einer intermediären, in Wasser löslichen, deutlich sauren und anders krystallisirenden Säure. Auch die Gyrophorsäure giebt mit Chlorkalklösung eine schöne rothe Färbung, die jedoch weniger schnell verschwindet, als dieses bei der Orsellsäure und anderen ähnlichen Säuren der Fall ist. Die Gyrophorsäure ist selbst in stark überschüssigem kaltem wässrigem Ammoniak nicht löslich; mit einer alkoholischen Ammoniaklösung gekocht löst sie sich unter Zersetzung und Bildung einer intermediären Säure; mit einem Ueberschufs von Ammoniak verwandelt sie sich an der Luft langsam, den andern Säuren der Flechten ähnlich, in purpurrothen Farbstoff. Bei mehrstündigem Kochen der Gyrophorsäure mit starkem Alkohol bildet sich neben etwas Orcin und einer harzartigen Materie eine Aethylverbindung; diese ist in heifsem Wasser leicht löslich; sie wird gereinigt wie die analogen aus der Orsell- und Erythrinsäure entstehenden Aether (2), denen sie in den äufseren Eigenschaften ganz ähnlich ist; sie hat die Zusammensetzung $C_4H_5O, C_{36}H_{18}O_{15}$. Eine entsprechende Methylverbindung kann durch Kochen der Säure mit Holzgeist dargestellt werden. Gyrophorsäure löst sich leicht in überschüssigem Barytwasser, und wird durch Säuren aus dieser Lösung unverändert gefällt; wird in die Lösung Kohlensäure eingeleitet, und aus dem entstehenden getrockneten Niederschlag das organisch-saure Salz durch heifsen Alkohol ausgezogen, so setzen sich aus der alkoholischen Lösung kleine weifse Krystalle einer Barytverbindung ab, welche eine andere Säure als Gyrophorsäure enthält. Der durch eine

Untersuchung von Gyrophora pustulata.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 751. — (2) Vergl. daselbst, 752. 754.

alkoholische Lösung von Gyrophorsäure in einer ebensolchen von basisch-essigs. Bleioxyd hervorgebrachte Niederschlag hat wechselnde Zusammensetzung; wie es denn überhaupt nicht gelang, ein constant zusammengesetztes Salz dieser Säure darzustellen.

Untersuchung von Lecanora tartarea.

Von der *Lecanora tartarea*, welche ebenfalls zur Orseillebereitung dient (1), wurde eine aus Norwegen stammende Probe untersucht. Das färbende Princip derselben wurde in derselben Weise, wie das der vorhergehenden Flechte, dargestellt; Stenhouse erkannte es nach Zusammensetzung und Eigenschaften, sowie nach der Untersuchung der Aethylverbindung, als identisch mit der Gyrophorsäure aus *Gyrophora pustulata*. — Er spricht sich gegen Schunck's Ansicht (2) aus, dafs die Aethylverbindungen, welche die verschiedenen Säuren aus Flechten bilden, alle identisch und zwar Lecanorsäureäther seien. (Doch stimmt auch die Zusammensetzung der von Stenhouse als gyrophors. Aethyloxyd bezeichneten Verbindung sehr nahe mit der des Lecanorsäureäthers überein.)

Erythro-Mannit.

Stenhouse hatte durch Kochen des Pikro-Erythrins oder der Erythrinsäure mit überschüssigem Kalk- oder Barytwasser einen schön krystallisirbaren Körper erhalten, welchen er als Pseudo-Orcin oder auch als Erythroglucin bezeichnete und als $C_{10}H_{18}O_{10}$ betrachtete (3); Schunck schlug dafür die Bezeichnung Eryglucin und die Formel $C_{22}H_{28}O_{22}$ vor (4). Stenhouse nimmt jetzt dafür die Bezeichnung *Erythromannit* und die Formel $C_{11}H_{14}O_{11}$ an; es ist ihm gelungen, durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure daraus eine explosive Verbindung darzustellen. Diese wird erhalten, wenn man den Erythromannit in kleinen Portionen in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure einträgt, nach vollendeter Lösung ein dem der angewendeten

(1) Ueber den Gehalt derselben an Farbstoff vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 756. — (2) Vergl. daselbst, 764. — (3) Vergl. daselbst, 755. — (4) Vergl. daselbst, 765.

Salpetersäure gleiches Gewicht, oder etwas mehr, an Schwefelsäure zusetzt, den allmälig entstehenden Krystallbrei auf einen mit Asbest verstopften Trichter bringt, nach Abtropfen der Säure mit kaltem Wasser abwascht, auspreſst, und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. (Durch Lösen des Erythro-Mannits in einer Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure und nachherigen Zusatz von Wasser lieſs sich diese Verbindung nicht darstellen.). So erhält man eine groſsblättrig-krystallinische, neutrale Verbindung, *Nitro-Erythro-Mannit* (von Stenhouse als salpeters. Erythro-Mannit bezeichnet), welche bei 61° schmilzt und bei dem Erkalten krystallinisch erstarrt, bei stärkerem Erhitzen sich entzündet und rasch verbrennt, und durch einen Hammerschlag detonirt, sich also dem Nitro-Mannit (salpeters. Mannit) ganz ähnlich verhält. Diese Analogie besteht nach Stenhouse auch für die Zusammensetzung beider Verbindungen, indem er nach seinen Analysen (für Nitro-Mannit übereinstimmend mit der Formel von Domonte und Menard; vergl. überhaupt bei Nitromannit, S. 466 ff.) die Formeln aufstellt :

Erythro-Mannit.

Mannit	$C_{12}H_{14}O_{12}$	Erythro-Mannit	$C_{11}H_{14}O_{11}$
Salpeters. Mannit	$C_{12}H_9O_7 + 5NO_5$	Salpeters. Erythro-Mannit	$C_{11}H_9O_6 + 5NO_5$
(o. Nitro-Mannit	$C_{12}H_9(NO_4)_5O_{12}$)	(o. Nitro-Erythro-Mannit	$C_{11}H_9(NO_4)_5O_{11}$)

Lackmus.

Nach Pereira (1) ist dem holländischen oder Kuchenlackmus Indig beigemischt. Derselbe enthält ein eigenthümliches, von den Flechten stammendes Blau; Indig; organische Flechtenüberreste; ein organisches, bei dem Erhitzen als kohlens. Salz entweichendes Ammoniaksalz; Erden.

Zersetzungsproducte des Indigblaus.

Laurent (2) hat einige von ihm schon früher (3) bearbeitete Zersetzungsproducte des Indigblaus wiederholt,

(1) Pharm. J. Trans. IX, 12; Pharm. Centr. 1849, 586. — (2) Laur. und Gerh. C. R. 1849, 196; J. pr. Chem. XLVII, 159; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXII, 282. — (3) Ann. ch. phys. [3] III, 378, 462; Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 281; Berzelius' Jahresber. XXII, 412.

Zersetzungs-producte des Indigblaus.

mit zum Theil andern Resultaten, untersucht. — Für das *Indin*, als dessen Zusammensetzung er früher $C_{16}H_6NO_2$ betrachtete, findet er jetzt $C_{32}H_{10}N_2O_4$. Wird das Indin mit wenig Alkohol benetzt, schwach erwärmt und mit einer heifsen concentrirten Lösung von Kali in Alkohol versetzt, so bildet sich eine schwarze Auflösung, aus welcher sich bald kleine schwarze Krystalle abscheiden. Laurent fand in diesen 11,5 bis 12 pC. Kalium; er nimmt für sie die Formel $C_{32}H_9N_2O_3$, KO an, welche 13 pC. Kalium verlangt, und bemerkt, die Verbindung sei schwierig rein zu erhalten, und es handle sich bei der Analyse derselben nur um die Entscheidung der Frage, ob das Indin 16 oder 32 At. Kohlenstoff enthalte. — Indin wird durch Einwirkung von Salpetersäure zu *Nitrindin*; für die Zusammensetzung des letztern fand Laurent früher $C_{16}H_4N_2O_7$, jetzt $C_{32}H_8\ (NO_4)_2\ N_2O_4$, nach welcher letztern Formel es ein Substitutionsproduct des Indins ist. — Durch Erwärmen von Isathyd, einfach-geschwefeltem oder zweifach-geschwefeltem Isathyd (Sulfésathyd oder Sulfasathyd) oder Indin mit alkoholischer Kalilösung entsteht *Hydrindin;* die zuerst schwarze Flüssigkeit wird bald schwach gelblich, und giebt bei dem Erkalten kleine, gelbe, glänzende Krystalle von Hydrindinkali. Laurent betrachtete diese früher als Hydrindin; er findet jetzt, dafs sie sich mit Wasser allmälig zersetzen, wobei das Hydrindin als weifses Pulver zurückbleibt. Wird die Kaliverbindung in kochendem, mit etwas Kali versetztem Alkohol gelöst, und allmälig Wasser zugesetzt, so gesteht die Flüssigkeit bei dem Erkalten zu einem Brei nicht näher untersuchter Krystallnadeln, die durch mehr Wasser zu einem weifsen Pulver von Hydrindin werden. Für die Kaliverbindung findet Laurent die Zusammensetzung KO, $C_{64}H_{27}N_4O_{15}$; sie verliert bei dem Trocknen 9 pC. Wasser. Als die Formel der wasserfreien Kaliverbindung betrachtet Laurent hiernach KO, $C_{64}H_{21}N_4O_9$, und als die des Hydrindins $C_{64}H_{22}N_4O_{10}$. Frühere Analysen haben ihm auf 64 At. Kohlenstoff

26, neuere 25 bis 26 At. Wasserstoff gegeben; in Rücksicht auf die Zersetzungen des Hydrindins entscheidet sich Laurent indefs dahin, 22 At. Wasserstoff anzunehmen. — Die Flüssigkeit von der Bereitung des Hydrindins aus zweifach-geschwefeltem Isathyd oder Indin mit Kali, aus welcher sich das Hydrindin abgeschieden hat, giebt auf Zusatz einer Säure einen leichten, gelblichen, flockigen Niederschlag, welcher ein Gemenge von Hydrindin, Schwefel, manchmal etwas Indin, und einer neuen Verbindung, *Flavindin*, ist. Letzteres bildet sich in gröfserer Menge, wenn das Kochen mit Kali etwas länger fortgesetzt wird; es kann aus dem Gemenge durch Wasser ausgezogen werden, welchem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt; es ist gelblich, wenig in kochendem Alkohol löslich, und krystallisirt aus dieser Lösung in mikroscopischen, sternförmig vereinigten Nadeln; es ergab 72,5 pC. Kohlenstoff und 3,8 Wasserstoff, und ist nach Laurent polymer mit dem Indin und dem Indigo. Durch Erhitzung verwandelt sich das Flavindin in einen weifsen sublimirbaren Körper. In Ammoniak gelöst giebt es mit salpeters. Silberoxyd einen gelben Niederschlag von *flavindins.* Silberoxyd, nach Laurent AgO, $C_{16}H_6NO_3$. Die von Erdmann durch Behandlung von Chlorisathyd und Bichlorisathyd mit Kali erhaltenen und als *b* Chlorisatinsäure und *b* Bichlorisatinsäure bezeichneten Verbindungen betrachtet Laurent jetzt als einfach- und zweifach-gechlorte Flavindinsäure. — Zur Bereitung des *Isathyds* empfiehlt Laurent, gepulvertes Isatin in einem Kolben mit vielem Wasser, wenig Schwefelsäure und reinem Zinkblech zu erwärmen; in dem Mafse, als das Isatin sich auflöst, bemächtigt es sich des im Entstehungszustand befindlichen Wasserstoffs und verwandelt es sich in Isathyd, welches sich als krystallinisches Pulver niederschlägt; dieses wird gewaschen, und zur Entfernung der letzten Spuren von Isatin mit Alkohol ausgekocht.

Zersetzungsproducte des Indigblaus.

Zucker.

Sthamer (1) hat gezeigt, dafs die in den Blüthen von *Rhododendron ponticum* vorkommenden Zuckerkrystalle reiner Rohrzucker sind.

Zur Vervollständigung einer früheren Mittheilung (2) über die verschiedenen Zuckerarten hat Dubrunfaut (3) Folgendes angegeben. Werde Rohrzucker durch schwache Säuren oder Ferment umgewandelt, so enthalte das Product zwei zu gleichen Aequivalentgewichten gemengte oder verbundene Zuckerarten, den gewöhnlichen krystallisirbaren Traubenzucker (*Glucose;* bei 100° getrocknet $C_{12}H_{12}O_{12}$), und einen unkrystallisirbaren Zucker. Letzterer habe bei 100° getrocknet gleichfalls die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12}$, und gebe bei der Gährung ebensoviel Alkohol und Kohlensäure als der Traubenzucker; sein, nach links gerichtetes, Rotationsvermögen sei das vierfache von dem des umgewandelten Zuckers bei derselben Temperatur und unter denselben Umständen, und erleide bei der Erhöhung der Temperatur von 14 auf 52° eine Verminderung um $\frac{3}{17}$; er bilde mit Kalk eine lösliche basische Verbindung, welche der des Traubenzuckers analog und wie die letztere leicht zersetzbar sei, und an der Luft Sauerstoff absorbire, unter Bildung neuer nicht näher untersuchter Producte; er bilde aufserdem noch mit Kalk eine wenig lösliche, in mikroscopischen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche auf 1 Aeq. Zucker wenigstens 6 Aeq. Kalk enthalte, und an der Luft sich zersetze. Bei dem Erhitzen des Rohrzuckers mit Wasser oder mit verdünnten Säuren werde er zuerst umgewandelt, und dann werde nur der unkrystallisirbare Zucker, nicht der Traubenzucker, zerstört. Der unkrystallisirbare Zucker sei identisch mit dem aus Inulin entstehenden; das von Bouchardat (4) für letzteren angegebene Rotationsvermögen zeige, dafs er ihn nur unrein

(1) Arch. Pharm. [2] LIX, 151; Pharm. Centr. 1849, 694. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 792. — (3) Compt. rend. XXIX, 51; Instit. 1849, 242; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 648. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 794.

Zucker.

erhalten habe. — In dem Honig seien veränderliche Quantitäten Rohrzucker enthalten, welcher in Folge der umwandelnden Kraft des vorhandenen Ferments allmälig verschwinde. Der Honig, in schlecht verschlossenen Gefäfsen und im Keller aufbewahrt, erleide eine freiwillige langsame Gährung, durch welche, im Gegensatz zu der mit Bierhefe eingeleiteten Gährung verdünnter Lösungen, zuerst der unkrystallisirbare Zucker zerstört werde. — In den Weintrauben ist Zucker (s. g. Fruchtzucker) enthalten, welcher die Polarisationsebene nach links dreht; in den getrockneten Trauben findet man Concretionen von (Trauben-)Zucker, welcher die Polarisationsebene nach rechts dreht; dies beruhe nicht, wie man bisher angenommen, auf einer allmäligen Umwandlung des Fruchtzuckers in Traubenzucker, sondern auf einem Verschwinden des oben besprochnen unkrystallisirbaren Zuckers, welches durch langsame Gährung oder Insectenfrafs (welche beide Wirkungen zuerst und vorzugsweise den unkrystallisirbaren Zucker treffen) hervorgebracht werde.

Soubeiran (1) giebt über die im Honig enthaltenen Zuckerarten Folgendes an. Der Bienenhonig enthalte drei verschiedene Zuckerarten : Traubenzucker; einen andern Zucker, welcher die Polarisationsebene nach Rechts drehe und durch Säuren umgewandelt werden könne (seine Menge vermindere sich in dem Honig mit der Zeit); und endlich einen unkrystallisirbaren Zucker, welcher die Polarisationsebene um etwa doppelt so viel nach links drehe, als der umgewandelte Zucker (bei 13° im Verhältnifs von 33°,1 zu 18°,9). Er ist übrigens nicht der Ansicht Dubrunfaut's, dafs der umgewandelte Zucker von vornherein aus zwei verschiedenen Zuckerarten bestehe, sondern glaubt, dafs sich diese beiden erst durch Zersetzung des umgewandelten Zuckers bilden.

(1) Compt. rend. XXVIII, 774; Instit. 1849, 201; ausführlicher J. pharm. [3] XVI, 252; J. pr. Chem. XLIX, 65.

Mannit: Nitro-Mannit.

Die Zusammensetzung des krystallisirten Mannits drückten Liebig und Pelouze (1) durch die Formel $C_6H_7O_6$ aus, welche durch Favre's Angaben (2) über die Mannitverbindungen unterstützt wurde; Knop und Schnedermann (3) kamen durch ihre Untersuchungen über die Mannitschwefelsäure zu dem Resultat, die Zusammensetzung des krystallisirten Mannits sei richtiger durch $C_8H_9O_8$ ausgedrückt; noch andere Chemiker nahmen dafür das Doppelte der Liebig'schen Formel, $C_{12}H_{14}O_{12}$. — In den letzten Jahren war das Material der Discussion über die Zusammensetzung des Mannits durch die Untersuchung des aus Mannit durch eine Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure entstehenden Products (4), des explosiven Mannits, Knall-Mannits oder Nitro-Mannits, vermehrt worden. Flores Domonte und Menard (5) gaben hierfür die Formel $C_{12}H_9O_7 + 5NO_5$, welche auch Stenhouse (6) annahm und welche sich, für ein Substitutionsproduct des Mannits, $C_{12}H_9(NO_4)_5O_{12}$ schreiben läfst; L. Svanberg und Staaf (7), welche nur den Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmten, stellten dafür die Formel $C_{12}H_9O_9 + 4NO_5$ auf.

Knop (8) theilt in einer Abhandlung über das Atomgewicht des Mannits mit, dafs er die von Favre beschriebenen Verbindungen des Mannits mit Bleioxyd in keiner Weise erhalten konnte, sondern immer nur Gemenge; auch für die von ihm und Schnedermann untersuchten mannitschwefels. Verbindungen hält er es für wahrscheinlich, dafs sie nur Gemenge waren, und die mit ihnen erhaltenen Resultate also nicht zur Ermittlung der Zusammensetzung des Mannits dienen können. Bei Zusammenschmelzen von

(1) Ann. Ch. Pharm. XIX, 283. — (2) Ann. ch. phys. [3] XI, 71; Berzelius' Jahresber. XXV, 557. — (3) Ann. Ch. Pharm. LI, 132; Berzelius' Jahresber. XXV, 561. — (4) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1145. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848 (irrthümlich ist hier die von ihnen aufgestellte Formel zu $C_{12}H_{11}O_7 + 5NO_5$ angegeben). — (6) Vergl. S. 461. — (7) Svanberg's Jahresber. f. 1847, 360. — (8) Pharm. Centr. 1849, 801; J. pr. Chem. XLVIII, 362; Chem. Gaz. 1850, 81; Ann Ch. Pharm. LXXIV, 347.

Mannit; Nitro-Mannit.

überschüssiger krystallisirter Oxalsäure mit Mannit bei 110°, welche Temperatur man allmälig auf 100 bis 96° sinken läfst, bildet sich, unter Entwicklung von Ameisensäure und Kohlensäure, in 6 bis 8 Stunden ein farbloser oder gelblicher, bei dem Erkalten erstarrender Syrup, welcher eine sehr leicht zersetzbare Verbindung von Ameisensäure und Mannit ist, deren Untersuchung die Frage über die Zusammensetzung des Mannits gleichfalls nicht entschied. Als die einzige Verbindung, welche hierüber Aufschlufs geben könne, betrachtet Knop das aus Mannit durch Salpetersäure entstehende Product; wäre die Zusammensetzung desselben die oben angegebne $C_{12}H_9(NO_4)_5O_{12}$, so würde die des Mannits zu $C_{12}H_{14}O_{12}$ daraus folgen. Als die beste Methode, dieses Product darzustellen, erkannte er die (auch von Stenhouse (1) angegebene), 1 Loth Mannit in 2 Unzen stark abgekühlter rauchender Salpetersäure zu lösen, nach wenigen Minuten stark abgekühltes Schwefelsäurehydrat zu der von kaltem Wasser umgebenen Lösung zu setzen, bis sich keine weifsen Flocken oder Körner mehr ausscheiden, und sogleich die Mischung in eine grofse Menge Wasser zu giefsen. Das so erhaltene rohe explosive Product löst sich in siedendem Weingeist, und kann aus dieser Lösung durch Krystallisation oder Vermischen mit sehr vielem kaltem Wasser wieder erhalten werden. Schwefelwasserstoff und wahrscheinlich auch schweflige Säure wirken auf den explosiven Mannit in weingeistiger Lösung nicht ein; Zink zersetzt ihn darin langsam, Eisen sehr leicht, namentlich bei Gegenwart von Salzsäure oder Chlorammonium. Mit Kali giebt der explosive Mannit braune Zersetzungsproducte (vergl. S. 469).

Strecker (2) empfiehlt als die beste Darstellung des explosiven Mannits, 1 Theil feingepulverten Mannit mit wenig Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. bis zur voll-

(1) Vergl. S. 460 f. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 59; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 49; Chem. Gaz. 1850, 149.

Mannit; Nitro-Mannit.

ständigen Lösung anzurühren, abwechselnd Schwefelsäure und Salpetersäure zuzusetzen, bis 4½ Theile Salpetersäure und 10½ Schwefelsäure verbraucht sind, die breiartige Masse auf einem mit Glasstücken verstopften Trichter abtropfen zu lassen, mit kaltem Wasser zu waschen, auszupressen, und aus siedendem Alkohol umzukrystallisiren; aus dem abtropfenden Säuregemisch fällt Wasser noch ziemlich viel von dem explosiven Product. Strecker beobachtete, dafs sich dasselbe bei mehrjährigem Aufbewahren in verschlossenen Gefäfsen zersetzt, rothe Dämpfe entwickelt und salpetersäurehaltig wird. Die Zusammensetzung des reinen Präparats fand er ausdrückbar durch $C_6H_4N_3O_{18}$ oder $C_6H_4(NO_4)_3O_6$, wonach es als ein Substitutionsproduct des Mannits $C_6H_7O_6$ betrachtet und wirklich als Nitro-Mannit bezeichnet werden kann. Mit der letztern Formel für den Mannit stimmen auch neuere Analysen von Strecker besser, als mit der von Knop und Schnedermann früher vorgeschlagenen $C_8H_9O_8$. Dahingestellt bleibt es, ob nicht die angegebene Formel des Mannits zu $C_{12}H_{14}O_{12}$ und die des Nitro-Mannits zu $C_{12}H_8(NO_4)_6O_{12}$ verdoppelt werden mufs. — Knop (1) entscheidet sich für das letztere (2); er ist der Ansicht, der Stickstoff sei als Salpetersäure und nicht als Untersalpetersäure im Nitro-Mannit enthalten, weil der letztere mit concentrirter Schwefelsäure, durch welche er ohne Gasentwicklung zersetzt wird, eine farblose Lösung bildet, bei deren alsbaldiger Vermischung mit Wasser nur wenige rothe Dämpfe sich zeigen, was dagegen geschehe, wenn durch längeres Stehen oder Wärme Untersalpetersäure erst gebildet worden sei; auch das Verhalten des Nitro-Mannits zu Schwefelammonium sei ein andres als das der Verbindungen, welche Untersalpetersäure enthalten. Als die wahrscheinlichsten Formeln für den Mannit

(1) Pharm. Centr. 1850, 49; J. pr. Chem. XLIX, 228; Chem. Gaz. 1850, 149. — (2) Auch Stenhouse nimmt für den Mannit die Formel $C_{12}H_{14}O_{12}$ an (vergl. S. 461).

und die daraus sich ableitenden Verbindungen stellt er folgende auf:

Mannit; Nitro-Mannit.

Mannit	$C_{12}H_8O_6(HO)_6$
Nitro-Mannit	$C_{12}H_8O_6(NO_5)_6$
Mannitschwefelsäure	$C_{12}H_8O_6(SO_3)_6 + 3\ HO + 3\ HO$
Mannitschwefels. Salze	$C_{12}H_8O_6(SO_3)_6 + 3\ HO + 3\ RO$
Ameisens. Mannit	$C_{12}H_8O_6(2\ C_2HO_3 + 4\ HO)$

Reinsch (1) hat den explosiven Mannit gleichfalls dargestellt durch Eintragen fein gepulverten Mannits in eine abgekühlte Mischung von 1 Volum rauchender Salpetersäure (aus gleichen Gewichten Salpeter und englischer Schwefelsäure destillirt) und 1½ Volum englischer Schwefelsäure bis zur Bildung eines dicken Breis, allmäliges Eintragen des letztern in Wasser, Waschen und Trocknen bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur. Er erhielt ihn bei dem Erkalten heifser Lösungen als körniges Pulver, bei dem freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in sternförmig gruppirten Nadeln, bei dem der ätherischen Lösung federartig krystallisirt. Bei Zusatz von etwas Kalilauge zu der Lösung des explosiven Mannits in 90 procentigem, etwas Aether enthaltendem Weingeist in der Kälte bilden sich zwei Schichten; aus der oberen röthlichen setzen sich bei freiwilliger Verdunstung derselben zarte, gelbe, intensiv bittere Prismen ab, die mit Schwefelsäure ein in zarten Prismen krystallisirbares Salz bilden, deren Basis Reinsch als *Mannitrin* bezeichnet; in der untern braunen Schicht scheine nur eine eigenthümliche, aus der weingeistigen Lösung in Nadeln krystallisirende Säure enthalten zu sein. Bei Zusatz von Kali zu warmer alkoholischer Lösung des explosiven Mannits finde heftige Einwirkung und complicirtere Zersetzung statt.

Explosive Substanzen aus Zucker, Stärkmehl, Gummi u. a.

Wie schon andre Chemiker (2) erhielt auch Reinsch aus Rohrzucker, Milchzucker, Stärkezucker, Stärkmehl,

(1) Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 102; Repert. Pharm. [3] III, 6; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 506. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1146.

Explosive Substanzen aus Zucker, Stärkmehl, Gummi u. a.

arabischem Gummi und Traganth durch gleiche Behandlung mit dem angegebenen Säuregemische explosive Producte. Bei dem Arbeiten mit Rohrzucker und Milchzucker kann eine Entzündung eintreten, wenn man viel davon schnell, ohne gehörig umzurühren und abzukühlen, in die Säure einträgt. Die Eigenschaften dieser explosiven Substanzen sind denen des explosiven Mannits mehr oder weniger ähnlich. Das Product aus Rohrzucker verhält sich gegen Kali dem explosiven Mannit ähnlich; es schied sich nur bei freiwilligem Verdunsten der kalt bereiteten alkoholischen Lösung in feinen sternförmigen Krystallen ab, sonst amorph. Das Product aus Milchzucker erhielt Reinsch ebenfalls krystallinisch; es explodirte schon bei 75°. — Vohl (1) erhielt das Product aus Rohrzucker nie krystallinisch, das aus Milchzucker (aus der alkoholischen Lösung) stets in perlmutterglänzenden Blättchen. Letzteres explodire keineswegs schon bei 75°; es enthalte Hydratwasser, welches bei 100° noch nicht weggehe; bei dem Kochen der in Alkohol gelösten Substanz werde dieselbe unter Aufnahme von Alkohol amorph.

Hinsichtlich des dem Nitro-Mannit ähnlichen Nitro-Erythro-Mannits vergl. S. 461.

Schiefsbaumwolle (Pyroxylin).

Marx (2) theilt Versuche über die Entzündungstemperatur der Schiefsbaumwolle mit, aus welchen hervorgeht, dafs die auf gewöhnliche Art bereitete Schiefsbaumwolle schon bei 63°, durchschnittlich aber bei 94° verpufft, wenn sie innerhalb 5 Minuten von der mittleren Lufttemperatur (20°) aus auf jene Temperaturen gebracht wird; und dafs die Schiefsbaumwolle gar nicht explodire, sondern bei 69° anfange sich zu zersetzen und durch fortdauernde Zersetzung ihre Wirksamkeit endlich ganz verliere, wenn die Erhitzung langsamer vor sich gehe und durchschnittlich 3°,1 in 1 Minute betrage.

(1) In der S. 472 angef. Abhandl. — (2) Pogg. Ann. LXXVIII, 100.

Schiefsbaumwolle (Pyroxylin).

Maurey (1), welcher sich mit der Fabrikation der Schiefsbaumwolle im Grofsen beschäftigt hat, theilt Folgendes mit. In Frankreich kann das Kilogr. Schiefsbaumwolle wohl nicht unter 7 Franken dargestellt werden; das Kilogr. Sprengpulver kostet 1 Fr. 17 Cent., extrafeines Schiefspulver 2 Fr. 39 Cent. Zu gleicher Wirkung für gleichen Preis müfste die Schiefsbaumwolle die 6fache Wirkung des ersteren, die 3fache Wirkung des letzteren haben. Aber 3 Grm. Schiefsbaumwolle haben nur die Wirkung von 5 Grm. extrafeinem Schiefspulver; 1 Theil Schiefsbaumwolle hat in hartem Fels die Wirkung von 5 Theilen Sprengpulver, in weichem Kalkstein nur die von 2 Theilen Sprengpulver. — Maurey beobachtete, dafs in Fässern verschlossene und an einem trocknen Ort aufbewahrte Schiefsbaumwolle nach 8½ bis 9 Monaten Zersetzung zeigte; sie roch stechend, enthielt Ameisensäure und 1,6 bis 11,5 pC. Feuchtigkeit; die Zersetzung war stärker bei derjenigen Schiefsbaumwolle, bei deren Bereitung die meiste Schwefelsäure angewendet worden war; diese Säure wird durch Waschen mit reinem Wasser nie vollständig entfernt. In alkalischem Wasser gewaschene Schiefsbaumwolle hielt sich 6 bis 7 Monate ohne Zersetzung (das Eintreten der sogleich zu erwähnenden Explosion verhinderte weitere Beobachtung). Die Zersetzung kann bei kleinen Quantitäten sich auf starke Gasentwicklung, ohne eigentliche Explosion, beschränken. Maurey beschreibt eine furchtbare freiwillige Explosion von 1600 Kilogr. (durchweg in alkalischem Wasser gewaschener) Schiefsbaumwolle, welche am 17. Juli 1848 in seiner Fabrik statt hatte. Er ist der Ansicht, dafs man jetzt noch kein Mittel kenne, um vor der freiwilligen Explosion der Schiefsbaumwolle sicher zu sein.

Gaudin (2) macht auf die verschiedene Wirkung der Schiefsbaumwolle aufmerksam, je nachdem sie mit einer Mischung von Salpeter und Schwefelsäure oder mit einer

(1) Compt. rend. XXVIII, 343. — (2) Compt. rend. XXVIII, 269.

Schiefsbaumwolle (Pyroxylin).

Mischung von Salpetersäurehydrat und rauchender Schwefelsäure bereitet sei; Baumwolle, in letztere Mischung nur wenige Secunden eingetaucht und mit vielem Wasser gewaschen, gebe ein Product, welches in einem Schiefsgewehr nicht die Kugel forttreibe, sondern den Lauf zerschmettere.

Morin (1) hat Bemerkungen darüber mitgetheilt, dafs die Schiefsgewehre durch den Gebrauch der Schiefsbaumwolle viel schneller aufser Stand gesetzt werden als durch den Gebrauch des Schiefspulvers, über die Unzuverlässigkeit der Schiefsbaumwolle hinsichtlich der Aufbewahrung derselben, und über die unzureichende Wirksamkeit des explosiven Papiers; im Widerspruch mit Pelouze (2). (Dafs sich die Schiefsbaumwolle bei sehr umfassenden Versuchen doch als für Schiefswaffen practisch erwiesen haben soll, wurde im vorigen Jahresbericht, S. 1145, mitgetheilt. Bei einem Präparat, dessen Brauchbarkeit in so hohem Grade durch die Art der Zubereitung bedingt ist, kann wohl ein definitives Urtheil erst dann ausgesprochen werden, wenn die chemische Natur, und damit der Anhaltspunct und Prüfstein für die richtige Darstellung, sicherer festgestellt ist.)

Vohl (3) ist der Ansicht, die Unlöslichkeit mancher Schiefsbaumwolle in Aether werde wahrscheinlich durch eine zu lange Einwirkung der Schwefelsalpetersäure (wenn die Schwefelsäure darin im Ueberschufs sei) hervorgebracht, und beruhe darauf, dafs die Fasern der Schiefsbaumwolle mit einer in Aether unlöslichen Substanz umhüllt seien; letztere Substanz werde bei Kochen der Schiefsbaumwolle mit Alkohol entweder gelöst oder durch Aufnahme von Alkohol in Aether löslich gemacht. Bei dem Verdunsten der alkoholischen Flüssigkeit, welche bei dem Auskochen entstanden war, zeigten sich kleine krystallinische Körner

(1) Compt. rend. XXVIII, 105. 144. 146. — (2) Compt. rend. XXVIII, 110. 146. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXX, 360.

Schiefsbaumwolle (Pyroxylin).

einer Substanz, welche bei 70° schmolz, bei dem Erkalten wieder fest wurde, durch Schlag oder Erhitzen auf 140 bis 150° detonirte; nach nochmaligem Lösen in Alkohol krystallisirte diese Substanz nicht mehr; sie ist in Aether löslich, wenn sie Alkohol aufgenommen hat, und verliert diese Löslichkeit, wenn man sie aus ihrer alkoholischen Lösung mit Wasser fällt und damit bis zur völligen Verjagung des Alkohols im Sieden erhält; sie ist in kalter concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung löslich; sie giebt mit concentrirter Kalilösung unter Ammoniakentwicklung eine hellgelbe Flüssigkeit, welche aus ammoniakalischem salpeters. Silberoxyd in der Hitze einen Silberspiegel abscheidet. — Zur Bekleidung von Glasflächen mit einem Silberspiegel empfiehlt Vohl (1), Schiefsbaumwolle oder explosive Substanz aus Zucker, Mannit u. a. in Aetzkali unter Erwärmen zu lösen, zu der braunen Lösung einige Tropfen salpeters. Silberoxydes und dann Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Silberoxyds zu setzen, und im Wasserbad zu erhitzen, wo bei einem gewissen Zeitpunkte das Gemisch sich schwarzbraun färbe, aufbrause, und alles Silber auf die Gefäfswandungen als einen Spiegel absetze, welcher schöner sei als der mittelst ätherischer Oele erzeugte.

Collodium.

Edwards (2) räth hinsichtlich der Bereitung des Collodiums, bei der Darstellung der Schiefsbaumwolle allzulanges Einwirken der Säuren und schwache Säuren, bei der Lösung allzureinen Aether zu vermeiden; alkoholhaltiger Aether von 0,76 bis 0,77 spec. Gew. löse die Schiefsbaumwolle augenblicklich.

Einwirkung verdünnterer Salpetersäure auf Holzfaser.

Sacc (3) hat die Einwirkung verdünnterer Salpetersäure auf Holzfaser untersucht. — Bei anhaltendem gelinden Sieden von 200 Grm. bei 100° getrockneter Tannensägespäne mit 400 Grm. Wasser und 2 Kilogrm. gewöhnlicher

(1) Dingl. pol. J. CXII, 287; Pharm. Centr. 1849, 445. — (2) J. chim. méd. [3] V, 511; Dingl. pol. J. CXIV, 157. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXV, 218; J. pr. Chem. XLVI, 430; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 285; Chem. Gaz. 1849, 274.

Einwirkung verdünnterer Salpetersäure auf Holzfaser.

Salpetersäure entwickeln sich im Anfang salpetrige Dämpfe, die später verschwinden; das Uebergegangene wird öfters zurückgegossen; nach einigen Stunden wird das Holz teigig. Man läfst von dem Product die (Oxalsäure enthaltende) Flüssigkeit auf einem mit Glasstücken verstopften Trichter ablaufen und wascht mit Wasser; in dem Mafse, wie die Säure ausgewaschen wird, quillt die anfangs noch Holzstructur zeigende Masse auf. Diese löst sich nicht in Wasser, aber bei Zusatz von Ammoniak bildet sie damit eine Lösung, die mit Säuren gelatinirt. Sacc hält diese Masse für Pektinsäure, gebildet aus dem Lignin des Holzes; bei 100° getrocknet (wobei sie schwach graulich und selbst in ammoniakalischem Wasser unlöslich wird) ergab sie 40,8 bis 42,8 pC. Kohlenstoff, 5,9 bis 6,0 Wasserstoff, keinen Stickstoff; die Formel $C_{14}H_{12}O_{13}$, welche Sacc als die wahre Zusammensetzung der Pektinsäure ausdrückend betrachtet, verlangt 42,0 pC. Kohlenstoff und 6,0 pC. Wasserstoff. — Porter (1) hat auf die Unwahrscheinlichkeit aufmerksam gemacht, dafs die durch Salpetersäure so leicht zersetzbare Pectinsäure dadurch gebildet werde. Bei Wiederholung von Sacc's Versuch erhielt er eine der Pektinsäure ähnliche Masse, die indefs von wahrer (aus weifsen Rüben dargestellter) Pektinsäure wesentliche Verschiedenheiten zeigte. Erstere war in kochendem Wasser unlöslich, in Alkalien nur schwierig löslich, und wurde aus letzterer Lösung durch Säuren als ein gallertartiger, aber bald zu Flocken sich zusammenziehender Niederschlag (aus der Lösung in concentrirten Alkalien sogar als weifses Pulver) gefällt; sie wurde bei dem Kochen mit mäfsig verdünnter Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt. Wahre Pektinsäure war in siedendem Wasser etwas löslich, wurde aus der alkalischen Lösung durch Säuren als vollkommen durchsichtige Gallerte abgeschieden, und gab mit mäfsig verdünnter Sal-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 115; Sill. Am. J. [2] IX, 20; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 777; Chem. Gaz. 1849, 469.

petersäure Schleimsäure. Die aus Holz dargestellte Substanz ergab (bei 100° getrocknet) 43,2 bis 43,6 pC. Kohlenstoff und 5,8 bis 6,0 Wasserstoff, was am nächsten der Formel $C_{16}H_{12}O_{14}$ entspricht; die von Fremy (1) für die Pektinsäure angenommene Formel $C_{32}H_{22}O_{30}$ verlangt 42,3 pC. Kohlenstoff und 4,8 pC. Wasserstoff. — Kemp (2) meint, wenn die von Porter untersuchte Substanz $C_{16}H_{12}O_{14}$ sei, könne die von Sacc untersuchte $C_{16}H_{12}O_{15}$ sein.

Einwirkung verdünnterer Salpetersäure auf Holzfaser.

Pflanzenchemie.

Absorption unorganischer Substanzen.

Lassaigne (3) hat seine früheren Untersuchungen (4) zusammengestellt, um zu beweisen, dafs der phosphors. wie der kohlens. Kalk durch Lösung in kohlensäurehaltigem Wasser den Pflanzen zugeführt werde.

Wurzel von Peucedanum officinale. Peucedanin.

Bothe (5) hat das zuerst von Schlatter (6) dargestellte, später von O. L. Erdmann (7) analysirte *Peucedanin* einer neuen Untersuchung unterworfen. Zur Darstellung und Reinigung desselben empfiehlt er folgende Methode. Die möglichst zerkleinerten Wurzeln von *Peucedanum officinale* werden mit 90 procentigem Alkohol einige Stunden in Berührung gelassen, und dann mit der Flüssigkeit zum Sieden erhitzt; die filtrirte Flüssigkeit liefert nach geringem Abdampfen Krystalle von Peucedanin, die man durch sehr verdünnten, kalten Weingeist von einer hierin löslichen braunen harzigen Substanz befreit. Die späteren Auszüge enthalten weit mehr von der harzigen Substanz; man erhält aus ihnen das Peucedanin, indem man den heifsen alkoholischen

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 803. — (2) Chem. Gaz. 1849, 487. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXV, 346; J. pharm. [3] XV, 258; J. pr. Chem. XLVI, 479; im Ausz. Compt. rend. XXVIII, 73; Instit. 1849, 18. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 341. 822. — (5) J. pr. Chem. XLVI, 371; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 390; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 308. (An letzterem Ort ist auf bedeutende Irrthümer in Bothe's Berechnung der Analysen und stöchiometrischen Betrachtungen aufmerksam gemacht worden.) — (6) Ann. Ch. Pharm. V, 201; Berzelius' Jahresbericht XIV, 323. — (7) J. pr. Chem. XVI, 42; Berzelius' Jahresbericht XX, 446.

Wurzel von Peucedanum officinale. Peucedanin.

Auszug so lange mit Wasser verdünnt, als die entstehende Trübung noch durch Umrühren und Erwärmen verschwindet; aus der abgekühlten Flüssigkeit scheiden sich bei langem Stehen noch Krystalle aus. Man reinigt das Peucedanin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kaltem Aether, wobei etwas Oxypeucedanin ungelöst bleibt. Das reine Peucedanin krystallisirt in kleinen sechsseitigen, dem rhombischen System angehörigen Prismen, welche bei 75° ohne Gewichtsverlust schmelzen, bei 130° unter Bildung eines geringen Sublimats sich bräunen, und nach dem Atomenverhältnifs C_4H_2O zusammengesetzt sind. Bothe nimmt dafür die Formel $C_{24}H_{12}O_6$ an. Constant zusammengesetzte Verbindungen mit Basen hervorzubringen, gelang nicht; es löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgefällt. — *Oxypeucedanin* bleibt, wie oben angegeben, bei dem Umkrystallisiren des Peucedanins aus kaltem Aether als körniger Rückstand; durch kalten Aether von Peucedanin befreit schmilzt es bei 140° und hat dann die Zusammensetzung $C_{24}H_{11}O_7$. Bothe betrachtet es als aus dem Peucedanin durch Oxydation und Ausscheidung von Wasser gebildet, und führt an, dafs alte Wurzeln mehr davon enthalten als frisch gesammelte; künstliche Darstellung desselben gelang nicht. — Peucedanin löst sich in Salpetersäure von 1,21 spec. Gew. bei 60° langsam; die gelbe Flüssigkeit erstarrt bei dem Erkalten zu einer blättrig-krystallinischen Masse, die aus Alkohol umkrystallisirt wird. Das Product, *Nitropeucedanin*, bildet farblose, biegsame Krystallblättchen, die in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich, in Wasser fast unlöslich sind, über 100° schmelzen und sich zersetzen. Bothe stellt für diese Verbindung die Formel $C_{24}H_{10}NO_9$ auf; seine Analysen, wenn richtig berechnet, entsprechen weder dieser genau, noch der Formel $C_{24}H_{11}$ (NO_4) O_6, nach welcher das Nitropeucedanin eine Substitutionsverbindung des Peucedanins wäre. Bei der Darstellung des Nitropeucedanins bilden sich auch Oxalsäure und Styphninsäure. — *Nitropeucedaninamid*

Wurzel von Peucedanum officinale. Peucedanin.

nennt Bothe eine Verbindung, welche entsteht, wenn Nitropeucedanin in einem Strome von Ammoniakgas auf 100° erwärmt wird; für ihre Zusammensetzung giebt er die Formel $C_{24}H_{12}N_2O_8$, wonach es aus Nitropeucedanin $C_{24}H_{10}NO_9$ durch Aufnahme von NH_3 und Abgabe von HO entstände, und er theilt zur Unterstützung dieser Erklärung ihr widersprechende Zahlenangaben über die Gewichtsveränderung des Nitropeucedanins bei dieser Umwandlung mit. Das Nitropeucedaninamid löst sich in Alkohol, und krystallisirt aus der heifsen Lösung in glänzenden rhombischen Prismen; es löst sich auch in Aether, kaum in Wasser; bei Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung scheidet es sich langsam aus, und die schwach getrübte Flüssigkeit ist gelb bei durchfallendem, lasurblau bei auffallendem Licht. Es bildet sich auch bei Erwärmen des Nitropeucedanins mit Ammoniak und Alkohol, aber in geringer Menge und unrein. Es wird durch Säuren unter Bildung von Nitropeucedanin und dem Ammoniaksalz der angewendeten Säure zersetzt; bei dem Kochen mit starken Basen entwickelt es langsam Ammoniak.

Columbowurzel.

In der Columbowurzel (von *Cocculus palmatus* de Candolle, *Menispermum palmatum* Linné) fand Wittstock 1830 (1) eine eigenthümliche Substanz, das *Columbin*; G. Rose (2) bestimmte die Krystallform desselben, Liebig's (3) Analyse (nach den neuen Atomgewichten berechnet) ergab darin 65,53 pC. Kohlenstoff und 6,17 pC. Wasserstoff. — Bödeker (4) empfiehlt zur Darstellung des Columbins folgendes Verfahren. Die Columbowurzel wird mit 75procentigem Weingeist ausgezogen, von dem klaren Auszug der Weingeist möglichst abdestillirt, der Rückstand zur vollständigen Entfernung des Weingeists im Wasserbad getrocknet, dann wieder mit Wasser behandelt, und die

(1) Pogg. Ann. XIX, 298; Berzelius' Jahresber. XI, 288. — (2) Pogg. Ann. XIX, 441. — (3) Pogg. Ann. XXI, 30. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 37; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 145; Chem. Gaz. 1849, 149.

Columbowurzel.

dickliche trübe Lösung mit einem gleichen Volum Aether geschüttelt; von der filtrirten ätherischen Schicht wird der meiste Aether abdestillirt und mit der wässrigen Schicht wiederum geschüttelt, und dieses wiederholt, bis der Aether aus der wässrigen Schicht nicht mehr erheblich Columbin aufnimmt; aus der eingeengten ätherischen Lösung, die auch ein fettes Oel enthält, scheidet sich das Columbin krystallinisch aus, und wird durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt; die Reinheit von Fett erkennt man bei der Lösung des Columbins in kochender Essigsäure, wo sich keine Tröpfchen in der Flüssigkeit zeigen dürfen. Bödeker fand im Columbin 65,1 und 65,3 pC. Kohlenstoff, 6,0 Wasserstoff; er nimmt dafür die Formel $C_{42}H_{22}O_{14}$ an, welche 65,3 pC. Kohlenstoff und 5,7 Wasserstoff verlangt. Eine Verbindung zur Ermittlung des Atomgewichts liefs sich nicht darstellen. — Das Columbin in der Columbowurzel fand Bödeker, wie schon im vorigen Jahresb., S. 635 erwähnt wurde, von Berberin begleitet, für welches er die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}NO_{9}$ bestätigte; wird der Rückstand des weingeistigen Columboextracts mit heifsem Kalkwasser ausgezogen, so giebt der braunrothe Auszug bei dem Neutralisiren mit Salzsäure sogleich einen amorphen Niederschlag, die überstehende, mit noch mehr Salzsäure versetzte Flüssigkeit nach einigen Tagen krystallinisches salzs. Berberin. Ein dem erwähnten amorphen Niederschlag gleicher entsteht beim Digeriren der wässrigen Lösung des weingeistigen Columboextracts mit einer Säure, ehe das Berberinsalz sich ausscheidet. Dieser amorphe Niederschlag wurde von Berberinsalz durch Auswaschen befreit, und in kochender Essigsäure gelöst, bei deren allmäligem Verdunsten sich etwas Columbin, dann eine harzige gelbe Masse ausschied; diese wurde mit Aether ausgezogen, der Rückstand in verdünnter Kalilauge gelöst, die auf Einleiten von Kohlensäure sich ausscheidenden braunen Flocken abfiltrirt, und die Lösung durch Salzsäure zersetzt; der entstehende flockige weifse Niederschlag verdichtet sich bei dem Auswaschen zu einem blafs-strohgelben

amorphen Pulver, *Columbosäure.* Diese röthet feuchtes Lackmus, löst sich kaum in Wasser, wenig in kaltem Aether, leichter in Essigsäure, am leichtesten in Weingeist; sie krystallisirt nicht. Ihre Zusammensetzung ist nach Bödeker bei 40° $HO,C_{42}H_{21}O_{11} + 3\ HO$; bei 100° getrocknet enthält sie 1 HO, bei 115° getrocknet 2 HO weniger. Sie wird durch kalte Salpetersäure nicht verändert, durch concentrirte Schwefelsäure ohne Zersetzung gelöst. Ihre alkoholische Lösung giebt mit einer alkoholischen Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd einen gelben Niederschlag, bei 100° getrocknet $2\ (PbO,\ C_{42}H_{21}O_{11}) + PbO,\ HO + 5\ HO$ (5 HO entweichen zwischen 100 und 130°). An die Columbosäure ist nach Bödeker das Berberin in der Columbowurzel gebunden.

Columbowurzel.

Wurzel von Aristolochia clematitis.

Winckler (1) erhielt bei der Untersuchung der Wurzel von *Aristolochia clematitis* L. (*Aristolochia longa vulgaris*) ein ätherisches Oel (120 Gran von 4 Pfund Wurzel) und einen Bitterstoff, welcher mit dem in der Wurzel von *Aristolochia serpentaria* L. enthaltenen identisch sei.

Wurzelknollen von Apios tuberosa.

Richard (2) empfiehlt den Anbau von *Apios tuberosa* de Candolle (*Glycine apios* Linné) als eines Surrogats der Kartoffel, und theilt eine Analyse von Payen mit, wonach die Wurzelknollen dieser Pflanze (A) verglichen mit einer Kartoffelvarietät (*patraque jaune*; B) in 100 Theilen enthalten:

	A	B
Stickstoffhaltige Substanzen	4,5	1,7
Fette Substanzen	0,8	0,1
Stärkmehl-, Zucker- und Pektinsubstanzen	33,55	21,2
Cellulose und Epidermis	1,3	1,5
Unorganische Bestandtheile	2,25	1,1
Wasser	57,6	74,4

Erdbirn.

Payen, Poinsot und Fery (3) haben die Erdbirn (Topinambour) analysirt; das untersuchte Product war auf sandigem, mit phosphors. Magnesia-Ammoniak gedüngtem

(1) Jahrb. pr. Pharm. XIX, 71. — (2) Compt. rend. XXVIII, 189; Instit. 1849, 76; Pharm. Centr. 1849, 258. — (3) J. pharm. [3] XVI, 434; Pharm. Centr. 1850, 54.

Boden gezogen. Sie fanden darin 76,04 pC. Wasser; 14,70 Zucker; 3,12 Albumin und zwei andere stickstoffhaltige Bestandtheile; 1,50 Cellulose; 1,86 Inulin; 0,92 Pektinsäure; 0,37 Pektin; 0,20 Fett mit Spuren von flüchtigem Oel; 1,29 Asche (vergl. bei Pflanzenaschen).

Rinde von Caïl-cedra.

E. Caventou (1) hat die am Senegal als Fiebermittel gebrauchte Rinde von *Caïl-cedra (Khaya senegalensis* oder *Swietenia senegalensis)* untersucht; er fand darin einen Bitterstoff, welchen er als *Caïl-cedrin* bezeichnet, neben grünem Fett, rothem und gelbem Farbstoff, Gummi, Stärkmehl, einer wachsartigen Substanz, Holzfaser, schwefels. und phosphors. Kalk und Chlorkalium.

Zuckerrohr.

Casaseca (2) fand bei der Untersuchung des in der Havanna angebauten (frischen) Zuckerrohrs *(canne créole)* die Zusammensetzung A des ungeschälten Zuckerrohrs, B des geschälten, C der Rinde:

	A	B	C
Wasser	77	77,8	69,5
Zucker und andere lösliche Substanzen	12	16,2	11,5
Holzsubstanz	11	6,0	19,0

23 getrocknetes Zuckerrohr enthalten 12 Zucker, 23 getrocknete Rinde nur 8,6. Der Vortheil in dem Schälen des Zuckerrohrs bestände hauptsächlich darin, daſs Holzsubstanz weggeschafft wird. Casaseca beharrt bei seiner Ansicht, daſs das Verhältniſs des Zuckers zur Holzsubstanz bei reifem Zuckerrohr ein constantes, also in derselben Quantität vollständig getrockneten Zuckerrohrs immer gleichviel Zucker enthalten sei. 1000 Theile frisches geschältes Zuckerrohr gaben 1,6 Asche (bestehend aus 68,6 Kieselerde auf 31,4 Kalk mit Spuren von Eisen und Mangan); 1000 Theile frische Rinde gaben 2,28 Asche (bestehend aus 68,9 Kieselerde mit vielem kiesels. Eisen und wenig kiesels. Mangan auf 31,1 Kalk mit Eisen und Mangan).

(1) J. pharm. [3] XVI, 355; J. chim. méd. [3] V, 673; Repert. Pharm. [3] IV, 397; Pharm. Centr. 1850, 78. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXV, 321; Pharm. Centr. 1849, 373.

Zuckerrohr.

Payen (1) hat Untersuchungen über die Structur und die Zusammensetzung des Zuckerrohrs veröffentlicht; wir können hier nur die Resultate in letzterer Beziehung mittheilen. In reifem otaheitischem Zuckerrohr fand er 71,04 pC. Wasser; 18,02 Zucker; 9,56 Cellulose und holzige Substanz; 0,55 Albumin und drei andere stickstoffhaltige Substanzen; 0,35 Cerosin, grüne Substanz, gelben Farbstoff, sich braun und roth färbende Substanzen, fette Substanzen, flüchtiges Oel, gewürzhafte Substanz und zerfliefsliche Substanz; 0,12 unlösliche und 0,16 lösliche Salze (phosphors. Kalk und Magnesia; Thonerde; schwefels. und oxals. Kalk; essigs. und äpfels. Kalk, Kali und Natron; schwefels. Kali, Chlorkalium und Chlornatrium); 0,20 Kieselerde. In unreifem Zuckerrohr, welches das erste Drittheil seiner Entwicklung zurückgelegt hatte, fand er 79,70 pC. Wasser; 9,06 Zucker; 7,03 Cellulose und incrustirende holzige Substanz; 1,17 Albumin und drei andere stickstoffhaltige Substanzen; 1,09 Stärkmehl, Cerosin, grüne Substanz, gelben Farbstoff, und sich braun und roth färbende Substanzen; 1,95 fette und aromatische Substanzen, hygroscopische Substanz, flüchtiges Oel, lösliche und unlösliche Salze, Kieselerde und Thonerde. — Payen macht noch auf den verschiedenen Gehalt der verschiedenen Theile des Zuckerrohrs an fester Substanz aufmerksam.

In letzterer Beziehung hat Casaseca (2) Folgendes angegeben. Der Wassergehalt wächst in einem Zuckerrohr stetig nach der Spitze zu; der Zucker findet sich in gröfserer Menge in dem unteren Theil des Rohrs als in dem oberen, doch ist er in den oberen zwei Drittheilen nahezu gleichförmig vertheilt; in den unteren zwei Drittheilen ist der Gehalt an Holzsubstanz nahezu gleichförmig, in dem oberen weit geringer; der Zuckergehalt des mittleren Drittheils entspricht ziemlich genau dem

(1) Compt. rend. XXVIII, 613; Pharm. Centr. 1849, 516. — (2) Compt. rend. XXIX, 234; Pharm. Centr. 1849, 854.

Zuckergehalt des ganzen Rohrs; die Knoten enthalten weniger Wasser, als der übrige Theil des Zuckerrohrs, aber auch in ihnen nimmt der Wassergehalt nach oben stetig zu.

Kraut von Cardamine amara.

Winckler(1) hat das getrocknete Kraut von *Cardamine amara L.* untersucht, und ist zu dem Resultat gekommen, es enthalte eine hinsichtlich der chemischen Constitution sehr wahrscheinlich mit der Myronsäure des Senfsamens identische oder doch nur sehr wenig abweichende, an eine organische (sehr wahrscheinlich basische) Verbindung gebundene stickstoff- und schwefelhaltige organische Säure, welche für sich und in Verbindung mit Basen durch die Einwirkung des Myrosyns des gelben Senfs, nicht aber durch Emulsin der Mandeln, ein scharfes, dem Löffelkraut- oder Meerettigöl sehr ähnliches oder mit ersterem identisches flüchtiges Oel entwickele; die auffallende Bitterkeit und weit geringere Schärfe des frischen Krautes werden nach ihm durch den Mangel an Myrosyn oder einer analogen, die Bildung von scharfem Oel hervorrufenden Verbindung bedingt. — Dem vorhergehenden verhält sich das getrocknete Kraut von *Cochlearia officinalis L.* nach Winckler's (2) Untersuchung in vielen Beziehungen ähnlich; in ihm sei ein Stoff vorhanden, welcher mit Kalk eine lösliche Verbindung eingehe (in erhöhter Temperatur werde er durch freien Kalk zersetzt), aus dieser Verbindung mittelst basisch-essigs. Bleioxyds an Bleioxyd übertragen und aus letzterer Verbindung durch Schwefelwasserstoff unzersetzt abgeschieden werden könne; wahrscheinlich werde durch die gleichzeitige Einwirkung von Myrosyn und einem basischen Körper auf diesen Stoff die Bildung des scharfen ätherischen Oels bedingt.

Kraut von Cochlearia officinalis.

Blätter des Maulbeerbaums.

In den (je nach Boden und Pflege) dunkelgrünen oder gelblichen Blättern des Maulbeerbaums fand Ragsky (3) gleichviel (nahezu 10,3 pC.) Asche (hauptsächlich kohlens.

(1) Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 89. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 319. — (3) Wien. Acad. Ber. 1849, Jan., 51.

Kali, Chlorkalium, kohlens. Kalk, wenig phosphors. Kalk, Schwefelsäure und Magnesia, geringe Mengen von Kieselerde und Eisenoxyd), aber in den (bei 100° getrockneten und aschenfrei gedachten) gelben Blättern 1,6 bis 2,0, in den grünen 4,0 pC. Stickstoff.

Blätter der Agave americana.

Lenoble (1) fand in den Blättern der *Agave americana* ein beifsendes, blasenziehendes flüchtiges Oel, einen gummiartig-harzigen Bestandtheil, Holzfaser, Salze (namentlich äpfelsaure) von Kali und Kalk; Kieselerde.

Flüssigkeit in den Schläuchen von Nepenthes.

A. Völcker (2) hat die Flüssigkeit aus den Schläuchen von *Nepenthes* untersucht. Dieselbe war meistens klar und farblos (selten gelblich), röthete Lackmus, und gab von verschiedenen Pflanzen genommen 0,92; 0,91; 0,87; 0,58; 0,62; 0,27 pC. Rückstand, welcher in 100 Theilen 38,61 organische Substanz (hauptsächlich Aepfelsäure mit wenig Citronsäure), 50,42 Chlorkalium, 6,36 Natron, 2,59 Kalk und 2,59 Magnesia enthielt.

Milchsaft von Asclepias syriaca. Asclepion.

List (3) hat eine eigenthümliche Substanz, welche in dem weifsen Milchsaft der *Asclepias syriaca* enthalten ist, untersucht, und als *Asclepion* bezeichnet. Der nach dem Abschneiden der Pflanzen aus der Schnittfläche reichlich hervorquellende Milchsaft ist sehr concentrirt, dickflüssig, und reagirt schwach sauer; bei dem Erwärmen coagulirt das darin enthaltene Albumin und schliefst die suspendirten Asclepiontheilchen ein. Aus dem Coagulum läfst sich das Asclepion durch Digestion mit Aether ausziehen; nach dem Abdestilliren des meisten Aethers bleibt eine klare, bei dem weiteren Verdunsten krystallinisch erstarrende Lösung. Das so dargestellte Asclepion enthält noch eine andere Substanz beigemischt, welche bei Behandlung mit wasserfreiem Aether ungelöst bleibt. Das reine Asclepion bildet weifse, krystal-

(1) J. pharm. [3] XV, 349. — (2) Annals and Magazine of Natural History [2] IV, 128; Phil. Mag. [3] XXXV, 192; J. pr. Chem. XLVIII, 245. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 125; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 283.

Milchsaft von Asclepias syriaca. Asclepion.

linische, blumenkohlähnliche Massen, bei langsamer Verdunstung seiner Lösung eine feinstrahlige, concentrische Krystallisation; es ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser und in Alkohol, leicht löslich in Aether, weniger in Terpenthinöl, Steinöl und concentrirter Essigsäure; durch heifse Kalilauge wird es weder gelöst noch zersetzt; es schmilzt bei 104° und bleibt dann amorph und vollkommen klar; stärker erhitzt färbt es sich gelb und zersetzt es sich. Seine Zusammensetzung ist ausdrückbar durch $C_{20}H_{17}O_3$ oder (in Beziehung auf das ähnliche Lactucon, $C_{40}H_{32}O_3$) durch $C_{40}H_{34}C_6$.

Neue Sorte Manna.

Th. Anderson (1) hat eine neue Sorte Manna untersucht, welche im Innern von Australia felix zu gewissen Jahreszeiten die Blätter von *Eucalyptus dumosa* bedeckt und von den Eingebornen als *Lerp* bezeichnet wird; es scheint unentschieden zu sein, ob sie freiwillig oder in Folge von Insectenstich ausgeschwitzt wird. Diese Mannasorte besteht aus kleinen, konischen, äufserlich mit Haaren bedeckten Kelchen. Der alkoholische Auszug derselben ist nicht zum Krystallisiren zu bringen; er enthält einen unkrystallisirbaren, der geistigen Gährung fähigen Zucker. Der Rückstand giebt an kaltes Wasser eine gummiartige Substanz ab, an heifses Wasser eine sich bei dem Erkalten als weifses Pulver abscheidende Substanz, die mit Inulin identisch ist (die Identität wurde auch durch die Analyse bewiesen; in bei 100° getrockneter Substanz wurden 43,9 pC. Kohlenstoff und 6,3 Wasserstoff gefunden); die Flüssigkeit, aus welcher sich das Inulin ausgeschieden, bläut sich mit Jod. Die nach Behandlung mit Wasser zurückbleibende Cellulose ergab 43,7 pC. Kohlenstoff und 7,0 Wasserstoff. Die Mannasorte überhaupt enthält auch geringe Mengen Harz und Wachs, und hinterläfst 1,13 pC. Asche; sie besteht in 100 Theilen aus 15,01 Wasser; 49,06 Zucker mit wenig

(1) Edinburgh new Philos. Journ., July 1849; J pr. Chem. XLVII, 449; Pharm. Centr. 1849, 728; J. pharm. [3] XVI, 285.

harziger Substanz; 5,77 Gummi, 4,29 Stärkmehl; 13,80 Inulin; 12,04 Cellulose.

Fettbildung in den Oliven.

Blondeau de Carolles (1) glaubt, die Fettbildung in den Oliven beruhe auf einer Zersetzung der Holzfaser und der Gerbsäure unter Ausscheidung von Kohlensäure und Wasser, und giebt dafür ein Schema, in welchem das Olivenöl, wie es aus den Oliven erhalten wird, als eine reine chemische Verbindung mit der Formel $C_{36}H_{36}O_4$ figurirt.

Kürbisfrucht.

Girardin (2) hat die Frucht mehrerer Kürbisvarietäten untersucht: gemeinen Kürbis (A), *Pain du pauvre* (B), *Artichaut de Jerusalem* (C), *Giraumont bonnet turc* (D), *Sucrine du Bresil* (E). Die als *Pain du pauvre* bezeichnete Varietät ist verschieden von der durch Braconnot (3) untersuchten ähnlich benannten. Girardin fand in 100 Theilen frischer Frucht:

	A	B	C	D	E
Wasser	94,18	79,67	85,80	92,94	93,40
Zucker	0,27	2,50	0,15	0,69	0,33
Albumin und Caseïn	0,16	1,36	0,41	0,14	0,19
Fette und färbende Substanz	Spur	0,01	0,01	0,01	Spur
Gummi, Holzsubstanz u. a.	2,94	12,60	7,85	2,09	2,65
Asche	2,45	3,86	5,78	4,13	3,43
Stickstoff	0,027	0,218	0,066	0,022	0,031

nebst Spuren von freier Säure, aromatischem Princip und Stärkmehl. Die Asche enthält als lösliche Salze kohlens. Kali (von äpfels. herrührend), schwefels. Kali, Chlorkalium und Chlormagnesium; als unlösliche Salze phosphors. Kalk und Magnesia, kohlens. Kalk und Magnesia, Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd. — Es ist merkwürdig, dafs diese Früchte zum Theil mehr Asche als organische Substanz enthalten.

Eicheln.

Braconnot (4) fand in den geschälten Eicheln (von *Quercus racemosa* und *sessiliflora*) 31,80 pC. Wasser; 36,94 Stärkmehl; 1,90 Lignin; 15,82 Legumin mit Tannin; 5,00

(1) Instit. 1849, 194; Froriep's Tagesberichte über die Fortschritte der Natur- und Heilkunde, 1850, Nr. 121. — (2) J. pharm. [3] XVI, 19; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 712. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 830. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 392; J. pr. Chem. XLIX, 232; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 92.

Eicheln. Extractivstoff; 7,00 unkrystallisirbaren Zucker; 3,27 fettes Oel; 0,38 Kali; 0,19 schwefels. Kali; 0,01 Chlorkalium; 0,05 phosphors. Kali; 0,27 phosphors. Kalk (Summe dieser Bestandtheile 102,63); Spuren von Kieselerde und Eisenoxyd; unbestimmte Mengen von Citronsäure und Milchzucker. Das Vorkommen des letztern hebt Braconnot besonders hervor; er betrachtet es als wenigstens unzweifelhaft, dafs eine dem Milchzucker sehr nahe verwandte Substanz in den Eicheln enthalten sei, die ihm indefs mit Salpetersäure keine Schleimsäure gab.

Kaffeebohnen. In einer Abhandlung über den Kaffee hat Payen (1) mehreres von ihm schon früher Mitgetheilte zusammengestellt; wir geben hier nur die Zusammensetzung, welche nach ihm dem Kaffee im normalen Zustande zukommt: 34 pC. Cellulose; 12 hygroscopisches Wasser; 10 bis 13 Fett; 15,5 Zucker, Dextrin und vegetabilische Säure; 10 Legumin und Caseïn, 3,5 bis 5 kaffeegerbs. (chlorogins.) Caffeïn-Kali; 3 einer stickstoffhaltigen Substanz; 0,8 freies Caffeïn; 0,001 festes flüchtiges Oel; 0,002 eines aromatischen, flüssigen, wohlschmeckenden, in Wasser löslichen Bestandtheils und eines weniger löslichen aromatischen Bestandtheils; 6,697 unorganische Bestandtheile (Kali, Kalk, Magnesia, Kieselerde, Phosphorsäure, Schwefelsäure, und Spuren von Chlor).

Epheusamen. Posselt (2) hat eine vorläufige Notiz über die Bestandtheile der Epheusamen (von *Hedera helix L.*) mitgetheilt. Diese enthalten eine stickstoffhaltige, dem Emulsin ähnliche Substanz, Fett, zwei eigenthümliche Säuren, Zucker, etwas Pektin und unorganische Salze. — Aether zieht aus den frischen Samen ein grünes Oel, neben einem flüssigen Fett ein festes enthaltend; das letztere verseift sich ziemlich schwer und giebt dabei eine Fettsäure, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht über

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVI, 108. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 62; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 257; Chem. Gaz. 1849, 92.

30° stieg, und deren Silbersalz 27,4 bis 27,6 pC. Silber enthielt. Die mit Aether erschöpften Samen wurden mit siedendem Alkohol behandelt; aus dem Auszug schied sich nach Abdestilliren eines Theils des Alkohols eine Substanz in Masse ab, und bei dem Erkalten der Flüssigkeit zu diesem Zeitpunkt eine undeutlich krystallisirte gelbliche Substanz, unreine *Hederinsäure*. Aus einer alkoholischen, mit Aether versetzten Lösung krystallisirte diese Säure Einmal rein, in weifsen Nadeln und Blättchen; sie löst sich nicht in Wasser noch in Aether, ihre alkoholische Lösung reagirt sauer; sie treibt die Kohlensäure aus, und bildet mit Basen unkrystallisirbare, in Wasser meist unlösliche, in Alkohol lösliche Salze. Sie verlor bei 100° 5,4 pC. Krystallwasser; bei dieser Temperatur getrocknet enthielt sie 66,4 bis 66,5 pC. Kohlenstoff und 9,4 bis 9,5 Wasserstoff. — Der Hederinsäure hängt hartnäckig eine andere Säure an, die in den mit Wasser und Alkohol erschöpften Samen noch in Menge enthalten ist, und daraus durch Essigsäure ausgezogen werden kann; sie bildet mit Bleioxyd und Baryt unlösliche, mit Alkalien lösliche gelbe Salze; bei dem Erwärmen mit salpeters. Silberoxyd oder Quecksilberoxydul reducirt sie die Metalle.

Ephensamen.

Samen von Lathyrus angustifolius.

In den Samen von *Lathyrus angustifolius* fand Reinsch (1) einen unkrystallisirbaren Bitterstoff, Pflanzenfaser, Stärkmehl, Pflanzenleim, Pflanzeneiweifs, Gummi, Salze, ein fettes Oel, eine harz- und wachsartige Substanz.

Semen Cynae. Santonin.

Calloud (2) empfiehlt zur Darstellung des Santonins folgende Methode : 10 Kilogr. Wurmsamen werden mit 80 Liter Wasser und 600 Grm. Aetzkalk gekocht, die Flüssigkeit von dem Absatz mittelst eines Seihetuchs getrennt, und der letztere noch einige Male eben so behandelt; die Flüssigkeit wird von dem sich allmälig absetzenden Farbstoff durch Filtriren befreit, auf 10 bis 12 Liter einge-

(1) Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 37. — (2) J. Pharm. [3] XV, 106; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXII, 316; Pharm. Centr. 1849, 413.

Semen Cynae. Santonin.

dampft, und überschüssige Salzsäure zugesetzt; das in 4 bis 5 Tagen sich absetzende unreine Santonin wird mit etwa 1 Liter heifsen Wassers gewaschen, in 50 Grm. wässrigen Ammoniaks vertheilt (wo sich eine harzartige Materie löst), mit kaltem Wasser gewaschen, und mit etwa 3 Liter starken Alkohols und etwas Thierkohle bis zum Sieden erhitzt; aus der heifs filtrirten Flüssigkeit krystallisirt reines Santonin.

Rhamnus frangula und Rhamnus cathartica.

Binswanger (1) hat den Saft der Beeren, die Samen, die Stamm- und Wurzelrinde von *Rhamnus frangula* und *Rhamnus cathartica* einer ausgedehnten chemischen Untersuchung unterworfen, bezüglich deren Einzelnheiten wir auf die Abhandlung selbst verweisen müssen. Wir heben hier nur hervor, dafs er den von Fleury (2) in den unreifen Beeren von *Rhamnus cathartica* gefundenen und als *Rhamnin* bezeichneten krystallisirbaren Stoff darin gleichfalls auffand, nicht aber in reifen Beeren. — Lassaigne und Feneulle (3) hatten den purgirenden Stoff aus den Sennesblättern als *Cathartin* bezeichnet, und Hubert (4) den Bitterstoff der reifen Beeren von *Rhamnus cathartica* für damit übereinstimmend gehalten; Binswanger widerspricht diesem, und unterscheidet ein Rhamno-Cathartin und ein Senna-Cathartin. — Auch Winckler (5) fand in den reifen Beeren von *Rhamnus cathartica* kein Rhamnin, sondern einen Bitterstoff, welchen er als Cathartin bezeichnet; er glaubt, dafs das Rhamnin während der vollständigen Reife der Beeren in diesen Bitterstoff und Traubenzucker zerfalle. Von diesem Bitterstoff fand auch er (6) den der Sennesblätter (*Sennae tripolitanae*) verschieden.

Hinsichtlich Pflanzen- und Aschenanalysen vergl. auch bei Agriculturchemie.

(1) Repert. Pharm. [3] IV, 47. 145. — (2) J. pharm. [2] XXVII, 666; Berzelius' Jahresber. XXII, 462. — (3) Ann. ch. phys. [2] XVI, 18. — (4) J. chim. méd. [1] VI, 193. — (5) Jahrb. pr. Pharm. XIX, 221; Pharm. Centr. 1850, 266. — (6) Jahrb. pr. Pharm. XIX, 263.

Allotropismus s. g. Proteïnsubstanzen.

In einer Abhandlung über den Allotropismus der Bestandtheile lebender Wesen hat Draper (1) die Ansicht ausgesprochen, Fibrin, Albumin und Caseïn möchten in doppelter Weise Allotropismus zeigen : erstlich seien sie sämmtlich allotropische Modificationen einer und derselben Verbindung, vergleichbar den verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs (Holzkohle, Graphit, Diamant); zweitens könne jede jener Substanzen in zweierlei Zuständen, einem chemisch activeren und einem chemisch passiveren, existiren. In dem Nervensystem liege die Ursache, durch welche die Atome jener Substanzen in den activen oder in den passiven Zustand versetzt werden. Bei Entzündungskrankheiten seien die Atome der leidenden Theile in den activen, bei Congestivkrankheiten seien sie in den passiven Zustand versetzt; in dem ersteren Fall werde durch die erhöhte Affinität zum Sauerstoff ein rascherer Oxydationsprocefs, eine vermehrte Ausscheidung von Harnstoff und Schwefelsäure im Harn u. s. w. hervorgebracht; in dem zweiten Fall das Umgekehrte. (Von allotropischen Zuständen könnte doch nur dann die Rede sein, wenn diese s. g. Proteïnsubstanzen gleiche Zusammensetzung besäfsen.)

Fibrin.

Liebig (2) hat das Fibrin der Muskelfaser und das Fibrin des Bluts, welche beide gewöhnlich für identisch gehalten wurden, verglichen, und sie wesentlich verschieden gefunden. — Das Blutfibrin quillt in Wasser, welches $\frac{1}{10}$ pC. Salzsäure enthält, bald zu einer gallertartigen Masse auf, schrumpft auf Zusatz stärkerer Säure wieder zusammen, und quillt in reinem Wasser wieder auf; ohne dafs es sich hierbei in bemerkenswerther Menge löst. — Das Fleischfibrin löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser von dem angegebenen Säuregehalt gröfstentheils (das vom Huhn und vom Ochsen fast ganz, das vom Hammelfleisch mit Zurücklassung von mehr Rückstand, das vom Kalbfleisch

(1) Phil. Mag. [3] XXXIV, 241. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 125; Pharm. Centr. 1850, 269; Chem. Gaz. 1850, 169.

Fibrin. mit Zurücklassung von mehr als der Hälfte; der Rückstand ist elastisch und weifs, gallertartiger und weicher als in salzsäurehaltigem Wasser aufgequollenes Blutfibrin); es entsteht eine durch Fetttheile schwach getrübte, dickliche, schwierig filtrirbare Flüssigkeit, welche bei der Neutralisation zu einem dicken, weifsen, gallertartigen Brei gerinnt, der sich in überschüssigem Alkali leicht löst; Chlornatrium und andere Salze bewirken in der Lösung ein Coagulum, welches sich in vielem Wasser wieder auflöst. Der durch Neutralisation der salzs. Auflösung entstehende Niederschlag löst sich (wenn er nicht vorher mit Wasser gekocht wurde) in Kalkwasser; die Lösung gerinnt beim Sieden wie verdünnte Albuminlösung. Das Fleischfibrin enthält weniger Stickstoff als das Blutfibrin, und nähert sich in seiner Zusammensetzung dem Albumin. Fleischfibrin von Hühnern (welches in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und bei 120° getrocknet war) enthielt 54,46 pC. Kohlenstoff, 7,28 Wasserstoff, 15,84 Stickstoff, 1,21 Schwefel und 1,4 Asche; Fleischfibrin vom Ochsen 53,67 pC. Kohlenstoff, 7,27 Wasserstoff, 16,26 Stickstoff, 1,06 Schwefel.

Liebig konnte auf keine Weise eisenfreies Blutfibrin darstellen; auch wenn die nach dem Verbrennen hinterlassene Asche ganz weifs war, enthielt sie beträchtlich viel Eisen. — Wohlausgewaschenes Blutfibrin kommt mit Wasser übergossen in einem verschlossenen Gefäfs an einem warmen Orte bald in Fäulnifs (neben sehr wenig freiem Wasserstoffgas entsteht hierbei ein sehr flüchtiger stinkender Körper); es verliert unter Färbung seinen Zusammenhang, und wird nach etwa 3 Wochen zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit, in welcher einige durch Schwefeleisen geschwärzte Flocken schwimmen; die Flüssigkeit verhält sich wie eine Albuminlösung, sie gerinnt beim Erhitzen zu einer gallertartigen Masse von den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Albumins (bei 130° getrocknet enthielt diese Masse 53,9 pC. Kohlenstoff, 6,99 Wasserstoff, 15,58 Stickstoff, 1,45 bis 1,59 Schwefel, 0,28 Asche). Die von dem

geronnenen Albumin abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen, nicht näher untersuchten Substanz.

Casein. Schlofsberger (1) hatte geglaubt, das Caseïn in zwei verschiedene Stoffe zerlegt zu haben. Er coagulirte Milch mit Salzsäure, wusch das Coagulum mit verdünnter Salzsäure und dann mit reinem Wasser, mit welchem es gelatinös wurde und zuletzt eine Lösung bildete; mit dieser Lösung gab wenig kohlens. Ammoniak einen Niederschlag, und die abfiltrirte Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure gleichfalls einen Niederschlag, welche beide Niederschläge Schlofsberger für wesentlich verschieden hielt. Berzelius (2) machte bereits darauf aufmerksam, der eine sei wohl salzsäurefreies, der andere salzsäurehaltiges Caseïn, und es sei möglich, dafs der erstere durch Lösen in kohlens. Ammoniak und Fällen mit Salzsäure in den zweiten übergeführt werden könne. — Bopp (3) fand Folgendes. Wird mit der gleichen Menge Wasser gemischte Milch mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis die Trennung in ein voluminöses Coagulum und eine klare gelbliche Flüssigkeit erkennbar ist, so bildet sich ein Niederschlag, der schon im Aeufseren von dem mit Essigsäure entstehenden verschieden ist; dieser wird auf einem Seihetuch von der Flüssigkeit getrennt, wiederholt in Wasser, welches 2 bis 3 pC. Salzsäure enthält, zertheilt und wieder davon getrennt, und dann mit reinem Wasser ausgewaschen; hierbei quillt er auf und wird gallertartig, und nun löst er sich bei dem Zertheilen in einer hinreichenden Menge Wasser von etwa 40°. Die entstehende Auflösung enthält Salzsäure; sie wird durch Säuren und durch Alkalien gefällt. — Salzsäure giebt damit ein Coagulum, welches in Weingeist nicht (wie dies der aus Caseïnlösung durch Essigsäure entstehende

(1) Ann. Ch. Pharm. LVIII, 92. — (2) Berzelius' Jahresber. XXVII, 636. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 16; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 241; Chem. Gaz. 1849, 156.

Casein. Niederschlag thut) compacter wird, sondern darin aufquillt und sich in einer hinreichenden Menge desselben löst; Aether fällt ihn aus dieser Lösung in blendend weifsen, salzsäurehaltigen Flocken, die durch Behandlung mit neuem Aether compacter werden, in Wasser aber aufquellen und in einer hinreichenden Menge desselben sich vollständig lösen. Offenbar bildet das Caseïn mit Salzsäure zwei Verbindungen : eine an Salzsäure reichere und unlösliche, und eine an Salzsäure ärmere (aus der vorigen durch Einwirkung von Wasser entstehende) und lösliche. — Kohlens. Alkalien geben mit jener Auflösung einen, in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder löslichen Niederschlag, welcher in Weingeist compacter wird, und nur Spuren von Chlor enthält. Der eine der von Schlofsberger erhaltenen Körper war salzsäurehaltiges, der andere salzsäurefreies Caseïn. — Der mit Salzsäure erhaltene Niederschlag läfst sich nicht mit Wasser auswaschen, und geht nur langsam in stinkende Fäulnifs über (anfangs zeigt sich nur Schimmelbildung); der durch kohlens. Alkali erhaltene (zu den S. 497 ff. angeführten Versuchen verwendete) Niederschlag läfst sich leicht mit Wasser auswaschen, und geht bald in stinkende Fäulnifs über (1). — Bopp empfiehlt die in

(1) Der durch Lab geronnene Käse hat eine von dem durch Säure aus Milch gefällten Käse verschiedene Beschaffenheit. Der durch Säure gefällte löst sich leicht in kohlens. Alkalien; der durch Lab gefällte ist darin unlöslich oder nur nach anhaltendem Kochen löslich. Bei dem Gerinnen der Milch durch Lab scheidet sich der Käse aus einer schwach alkalischen oder neutralen Flüssigkeit ab, und enthält in chemischer Verbindung allen phosphors. Kalk und alle phosphors. Magnesia, welche in der Milch enthalten sind. Durch diese Verbindung verliert der Käse seine Leichtlöslichkeit in kohlens. Alkalien. Fällt man hingegen Milch durch Säuren, und zwar so, dafs ein Theil der Säure überschüssig bleibt, oder behandelt man den durch Lab gefällten Käse mit verdünnter Schwefelsäure, so werden die phosphors. Erden davon getrennt; sie lösen sich auf und können durch Neutralisation der Lösung mit Ammoniak wieder erhalten werden. In süfsen Molken fehlen die phosphors. Erden, welche in sauren Molken in reichlicher Menge enthalten sind. (Liebig, Poggendorff und Wöhler's Handwörterb. der Chemie, III, 229.)

Casein.

Obigem enthaltene Methode zur Darstellung von fast fettfreiem Caseïn ohne Aether und Alkohol. — Das nach dem Fällen der Milch durch überschüssige Salzsäure sich ergebende Filtrat giebt mit überschüssigem kohlens. Natron einen gallertartigen, zu einem Pulver eintrocknenden Niederschlag, welcher viel Phosphorsäure, Kalk und Magnesia neben einem organischen Körper enthält; letzterer ist wahrscheinlich Caseïn, das durch Verbindung mit den phosphors. Salzen in kohlens. Alkali unlöslich ist.

Emulsin.

Bull (1) untersuchte das Emulsin. Die von ihm befolgte Darstellungsmethode war im Wesentlichen die von Ortloff (2) angegebene: Die vom Oel befreiten gestofsnen Mandeln mit Wasser an einem warmen Ort stehen zu lassen, bis saure Gährung eintritt, und aus der Flüssigkeit dann das Emulsin durch Alkohol zu fällen. Bull fand folgendes Verfahren als das beste. Die fein zerstofsnen süfsen Mandeln werden durch Auspressen vom Oel befreit, zuerst mit dem doppelten, später noch einmal mit dem gleichen Gewicht Wasser zur Emulsion angemacht, und jedesmal die Flüssigkeit von dem Rückstand durch Auspressen getrennt; die Flüssigkeit, in einem leicht bedeckten Gefäfs bei 20 bis 25° sich selbst überlassen, trennt sich nach etwa 12 Stunden in zwei Theile, indem ein rahmartiges Coagulum sich an ihrer Oberfläche ausscheidet; aus der untern wässrigen Schicht fällt man unmittelbar, oder nachdem man zuerst einen durch Essigsäure in ihr entstehenden Niederschlag abfiltrirt hat (nach 2 bis 3 Tagen giebt die wässrige Schicht mit Essigsäure keinen Niederschlag mehr), durch Zusatz des doppelten Volums von 85procentigem Alkohol das Emulsin. Aus 1 Pfund Mandeln erhielt Bull etwa 6 Grm. Emulsin. Wird keine gröfsere Menge auf einmal dargestellt, der Emulsinniederschlag sofort mit starkem Weingeist und zuletzt mit absolutem Alkohol ausgewaschen, aus-

(1) Ann. Chem. Pharm. LXIX, 145; Sill. Am. J. [2] VIII, 74; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 353. — (2) Arch. Pharm. [2] XLV, 24. 129.

Emulsin. geprefst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure in dünnen Schichten schnell getrocknet, so erhält man das Emulsin als eine weifse leichtbröckliche Masse; bei Darstellung gröfserer Mengen und langsamerem Trocknen, namentlich an der Luft, erhält man es als eine gummiartige, leichtbröckliche, dunkel- oder röthlichbraune Masse. In dem Emulsin von verschiedenen Bereitungen fand Bull 22 bis 36 pC. Asche, und in 100 Theilen der aschenfrei gedachten Substanz 42,1 bis 43,7 Kohlenstoff, 6,8 bis 7,4 Wasserstoff, 11,4 bis 11,6 Stickstoff und 1,2 Schwefel; er berechnet für die letztere die Formel $C_9H_9NO_6$ oder, mit Berücksichtigung des Schwefelgehalts, $10\ C_9H_9NO_6 + S$. Das getrocknete braune Emulsin löst sich schwer in Wasser, mit Hinterlassung eines Rückstands, welcher 20 bis 44 pC. Asche (phosphors. Magnesia und phosphors. Kalk) giebt; die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Alkohol einen Niederschlag, der bei dem Trocknen im leeren Raume weifs bleibt, auch wenn er nicht mit absolutem Alkohol gewaschen wurde. Die wässrige Lösung des Emulsins besitzt in hohem Grade das Vermögen, Amygdalin zu Bittermandelöl und Blausäure zu zersetzen; die Gegenwart fremder Substanzen, selbst des Alkohols und der Essigsäure, verhindert diese Reaction. Die Eigenschaft, durch Alkohol gefällt zu werden, gehört dem Emulsin selbst nicht zu, sondern dieselbe beruht auf der Gegenwart phosphors. Salze; als eine Emulsion von Mandeln mit Kalkwasser neutralisirt und filtrirt wurde, gab das Filtrat deutlich die Reaction mit Amygdalin, wurde aber nicht durch Alkohol gefällt und enthielt keine Phosphorsäure. Emulsin reagirt deutlich sauer. Es coagulirt nicht in der Hitze, sondern wird dabei zersetzt. Seine Lösung trübt sich bei 35 bis 36°, wird bei 45° milchig und setzt bei 85 bis 90° einen schneeweifsen, körnigen, 49 bis 59 pC. Asche enthaltenden, 10 pC. des angewendeten Emulsins betragenden Niederschlag ab; die einige Minuten im Sieden erhaltene Flüssigkeit giebt ein Filtrat, welches wiederholt bei Erhitzen bis zum Sieden

undurchsichtig wird und einen flockigen Niederschlag abscheidet, der sich bei dem Abkühlen wieder auflöst. Dieses Filtrat enthält zwei Zersetzungsproducte des Emulsins, deren eines (etwa 25 pC. des angewendeten Emulsins) durch Alkohol nicht gefällt wird; das andere (etwa 30 pC.) wird durch Alkohol als ein weifser körniger Niederschlag gefällt, der 18 bis 35 pC. Asche enthält und in dessen organischem Theil Bull 42,5 bis 43,1 pC. Kohlenstoff, 6,7 bis 7,0 Wasserstoff, 8,3 bis 8,6 Stickstoff, und 41,4 bis 42,0 Sauerstoff und Schwefel fand; die wässrige Lösung des letztern Körpers giebt mit essigs. Bleioxyd einen schwefelhaltigen Niederschlag, während eine stickstoffhaltige aber schwefelfreie Substanz in Lösung bleibt. Aus einer nicht zum Sieden erhitzten Lösung wird das Emulsin durch einfach-essigs. Bleioxyd vollständig gefällt, und der Niederschlag bildet mit Amygdalin Bittermandelöl (wie schon Ortloff fand). Bei gewöhnlicher Temperatur beginnt eine Emulsinlösung nach 4 bis 5 Tagen sich unter Gasentwicklung zu zersetzen; es bildet sich hierbei Milchsäure, deren Identität durch die Analyse des Kalksalzes dargethan wurde. Dieselbe Säure bildet sich bei dem Sauerwerden einer Emulsion von Mandeln; Bildung von Essigsäure liefs sich hierbei nicht beobachten.

Emulsin.

Legumin.

Der vor der Fällung des Emulsins auf Zusatz von Essigsäure zu dem wässrigen Auszug der Mandeln entstehende Niederschlag (vergl. S. 493) wurde mit Wasser ausgewaschen, mit Alkohol und Aether ausgekocht; er bildete dann ein feines röthliches Pulver, welches aus der alkalischen Auflösung nicht durch Alkohol gefällt wurde, sich nicht in schwacher und theilweise in concentrirter Essigsäure löste; es enthielt 1,6 pC. Asche; die aschenfrei gedachte Substanz ergab 51,0 pC. Kohlenstoff, 6,9 Wasserstoff, 15,8 und 16,8 Stickstoff, 0,6 Schwefel.

Löwenberg (1) hat das Legumin aus Erbsen und aus süfsen Mandeln untersucht, und ist dabei zu folgenden

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 327.

Legumin. Schlufsfolgerungen gekommen. Das wie bisher dargestellte Legumin aus Erbsen sei, wenn es mit kaltem Wasser ausgewaschen worden, ein Gemenge von Legumin und Albumin gewesen; wenn es aber mit heifsem Wasser ausgewaschen worden sei, ein Zersetzungsproduct des Legumins, mit Albumin gemengt. Man könne das Legumin und das Albumin trennen, wenn man sie in Ammoniak auflöse, das überschüssige Ammoniak verdampfe, Chlornatrium hinzusetze, bis zum Kochen erhitze, das gebildete Coagulum abfiltrire, das Filtrat mit Essigsäure fälle, und den Niederschlag mit kaltem Wasser, darauf mit kochendem Alkohol und Aether auswasche. Das so erhaltene Legumin (A) sei in kaltem Wasser unlöslich, und werde durch Kochen mit Wasser in einen an Kohlenstoff reicheren, in Wasser löslichen und in Essigsäure unlöslichen (B), und in einen an Kohlenstoff ärmeren, in Wasser unlöslichen Körper (C) zerlegt. Durch Essigsäure werde das Legumin gefällt; ein Ueberschufs derselben löse es auf. Aufser Legumin und Albumin sei in der Erbseninfusion noch ein Körper vorhanden, der durch Essigsäure daraus gefällt werde und im Ueberschufs des Fällungsmittels sich nicht löse; der Niederschlag sei in reinem Wasser löslich; seine Auflösung in Ammoniak werde, wenn das überschüssige Ammoniak verdampft werde, durch Kochen mit Chlornatrium zum Theil gefällt. — Die aus süfsen Mandeln mit Wasser erhaltene Emulsion enthalte gleichfalls den eben erwähnten, in Wasser löslichen, in Essigsäure unlöslichen Körper; das aus dieser Emulsion auf die oben angegebene Art dargestellte Legumin (A) verhalte sich wie das aus Erbseninfusion erhaltene gegen Essigsäure und gegen kochendes Wasser; durch Einwirkung des letztern werde ein darin löslicher (B) und ein darin unlöslicher Körper (C) gebildet. Die ammoniakalische Auflösung des Emulsins aus Mandeln sowie die ursprüngliche Emulsion könne man an der Luft abdampfen, ohne dafs das Emulsin in den unlöslichen Zustand übergehe (vergl. S. 494), während sich bei dem Abdampfen der

Legumin.

Infusion von Erbsen das Legumin zum Theil ausscheide. Löwenberg bestimmte für die procentische Zusammensetzung des Legumins und seiner Zersetzungsproducte (D ist ein Präparat, erhalten durch Entfernen des Albumins aus der Mandelemulsion durch Kochen, Filtriren, Fällen des Filtrats durch Essigsäure, Auswaschen des Niederschlags mit kaltem Wasser, kochendem Alkohol und Aether):

	Aus Erbsen				Aus Mandeln					
	A	B	C		A	B		C		D
Kohlenstoff	53,9	54,7	50,3	51,1	51,1	51,7	52,0	50,3	51,6	50,2
Wasserstoff	7,2	7,1	6,8	7,4	7,2	7,1	7,1	6,9	7,7	7,0
Schwefel	0,3									

Leim.

Eine mikroscopische Tendenz des Leims zur Krystallisation glaubt Reinsch (1) beobachtet zu haben.

Einwirkung von Aetzkali auf Caseïn, Albumin und Fibrin.

Bopp (2) hat die Einwirkung von Aetzkali auf Caseïn, Albumin und Fibrin untersucht, und das vortheilhafteste Verfahren zur Darstellung des Leucins und des Tyrosins gesucht. Er fand, dafs schmelzendes Aetzkali auf die drei genannten Substanzen ganz in derselben Art einwirkt. Um namentlich möglichst viel Tyrosin zu erhalten (welches ebenso wie das Leucin durch allzulange Einwirkung des Aetzkalis zersetzt wird), empfiehlt er folgendes Verfahren. In Kalihydrat, welches in einem sehr geräumigen eisernen Gefäfs in seinem Krystallwasser schmilzt, trägt man ein gleiches Gewicht trockenen, möglichst fein gepulverten Caseïns, Fibrins oder Albumins ein, und ersetzt dann in kleinen Mengen das verdampfende Wasser; es entwickelt sich Ammoniak und Wasserstoffgas von eigenthümlichem Geruch (vergl. S. 500), und die Masse bräunt sich; man unterbricht, sobald die dunkelbraune Farbe in Gelb übergegangen ist, die Einwirkung durch vorsichtiges Zugiefsen von Wasser, sättigt mit Essigsäure, filtrirt, und läfst die Flüssigkeit erkalten. Bei gelungener Operation scheiden sich hierbei

(1) Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 191. — (2) In der S. 491 angef. Abhandl.

Einwirkung von Aetzkali auf Caseïn, Albumin und Fibrin.

Nadeln von Tyrosin ab. Die Flüssigkeit wird bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft, und nach 24 Stunden mit starkem Weingeist behandelt, welcher Leucin und das noch übrige Tyrosin zurückläfst; zur weingeistigen Lösung wird mit Weingeist verdünnte Schwefelsäure gesetzt, so lange sich schwefels. Kali ausscheidet, und durch Entfernen des Weingeists, Fällen der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure durch essigs. Bleioxyd und des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff, und abermaliges Abdampfen eine neue Menge Leucin gewonnen. — Das Tyrosin reinigt man von Leucin durch Umkrystallisiren aus Wasser, von einem braunfärbenden Stoff durch Lösen in etwas Salzsäure, Behandeln mit Thierkohle, Zusatz einer der Salzsäure entsprechenden Menge von essigs. Kali, rasches Filtriren und Krystallisirenlassen. — Das Leucin ist in Wasser und Weingeist bedeutend löslicher, wenn essigs. Kali zugegen ist, so dafs zu seiner Gewinnung das Kali durch Schwefelsäure möglichst entfernt werden mufs. Von den letzten Mengen Tyrosin wird das Leucin befreit durch Lösen in so viel heifsem Wasser, dafs nur wenig Leucin und mit diesem das Tyrosin auskrystallisirt; die Flüssigkeit wird von den letzten Spuren Tyrosin durch Zusatz von etwas basisch-essigs. Bleioxyd oder besser Bleioxydhydrat befreit, wodurch Tyrosin, färbende Stoffe und etwas Leucin gefällt werden (reine Lösungen von Tyrosin und Leucin werden durch basisch-essigs. Bleioxyd nicht gefällt), Entfernen des Bleis durch Schwefelwasserstoff, Krystallisirenlassen des Leucins, Behandeln desselben mit Thierkohle und Umkrystallisiren. — Läfst man die Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf die trockene Thiersubstanz nur so lange andauern, bis das erste starke Aufschäumen vorüber ist, so bildet sich so viel Leucin wie bei dem vorhergehenden Verfahren, aber kein Tyrosin.

Einwirkung von Salzsäure o. Schwefelsäure auf Caseïn, Albumin und Fibrin.

Leucin und Tyrosin bilden sich auch bei 6- bis 8 stündigem Kochen von Caseïn, Albumin und Fibrin mit dem 4- bis 5fachen Gewicht concentrirter Salzsäure (es tritt zu-

erst, auch bei Abschlufs der Luft, violette Färbung ein, die bei Luftzutritt in Braun übergeht), oder bei eintägigem Kochen mit dem 3- bis 4fachen Gewicht Schwefelsäurehydrat und dem 12fachen Gewicht Wasser. Am besten löst man die Thiersubstanz (eine der genannten verhält sich wie die andere) in der 4- bis 5fachen Menge concentrirter Salzsäure, und dampft unter Zusatz von 3 bis 4 Theilen Schwefelsäure im Wasserbad ab; aus der entstehenden, braunen, pech- oder syrupartigen Masse verjagt man möglichst die Salzsäure, behandelt die braune Masse mit heifsem Wasser und überschüssiger Kalkmilch, kocht einige Zeit zur Verjagung des Ammoniaks, und filtrirt rasch durch Leinen (hierbei wird auch der von Mulder als Humussäure betrachtete braune Körper entfernt, der in Säuren wenig, in Kali leicht löslich ist); das Filtrat enthält noch Kalk; dieser wird mit Schwefelsäure, der Ueberschufs der letztern mit essigs. Bleioxyd, das Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt; die Flüssigkeit wird zu Syrupdicke eingedampft, und nach längerem Stehen das auskrystallisirte Leucin und Tyrosin durch 86 procentigen Weingeist von dem darin löslichen Syrup getrennt, und von einander, wie oben angegeben, geschieden. Der in Weingeist sich lösende Syrup enthält noch etwas Leucin; nach mehrmonatlichem Stehen schieden sich in diesem Syrup Krystallgruppen aus, welche von der übrigen Masse durch rasches Zerreiben mit kaltem Wasser getrennt werden konnten, und aus Blättchen von Leucin und Nadeln eines eigenthümlichen Körpers bestanden. Letzterer ist vom Leucin durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser, von dem Tyrosin durch seine Sublimirbarkeit, von beiden durch seine Leichtlöslichkeit in absolutem Weingeist und fast vollständige Unlöslichkeit in Salzsäure und Kali verschieden; er wurde in zu geringer Menge erhalten, als dafs er vollständiger hätte untersucht werden können.

Einwirkung von Salzsäure o. Schwefelsäure auf Casein, Albumin und Fibrin.

Auch bei der Fäulnifs verhalten sich das Caseïn, das Albumin und das Fibrin im Wesentlichen gleich; mit dem 40- bis 50fachen Gewicht Wasser bei 20° oder etwas höhe-

Fäulnifs von Caseïn, Albumin und Fibrin.

Fäulnifs von Caseïn, Albumin und Fibrin.

rer Temperatur an der Luft in Berührung, verschwindet die Thiersubstanz allmälig und es bildet sich eine trübe Flüssigkeit. (Das Fibrin löst sich in Zeit weniger Tage und bildet eine Flüssigkeit, welche, obgleich schon zum Theil die sogleich zu besprechenden Zersetzungsproducte enthaltend, durch Erhitzen coagulirbar ist, wie eine Albuminlösung; vergl. S. 490.) Zur Gewinnung der entstehenden Zersetzungsproducte versetzt man die trübe Flüssigkeit mit Kalkmilch, filtrirt durch Leinen, und unterwirft das Filtrat unter Zusatz von noch etwas Kalkmilch der Destillation. Das Destillat hat denselben intensiven Geruch, welcher bei der Einwirkung von Aetzkali auf eine der Thiersubstanzen eintritt (S. 497); es wird zur Verringerung des Volums noch einigemal rectificirt, zuletzt unter Zusatz von überschüssiger Phosphorsäure behufs der Befreiung von Ammoniak, wo dann in der Kühlröhre krystallinische Blättchen bemerkbar sind, und ein trübes Destillat übergeht, aus welchem Aether die riechende Substanz vollständig aufnimmt; die ätherische Lösung hinterläfst bei dem Verdampfen des Aethers einen Anflug stark stinkender Krystalle, welche durch Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure roth gefärbt und zu Oeltröpfchen zersetzt werden, die mit Kali behandelt anders und schwächer riechen. — Der Rückstand von der Destillation wird vom Kalk durch möglichst wenig überschüssige Schwefelsäure vorsichtig befreit, Wasser zugesetzt, so dafs die frei werdenden Säuren (Valeriansäure, Buttersäure u. a.) gelöst bleiben, filtrirt und destillirt; der Destillationsrückstand wird mit essigs. Bleioxyd gefällt. Der pflasterartige Niederschlag giebt getrocknet, gepulvert und in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt eine Flüssigkeit, welche bei dem Abdampfen braunrothe Tröpfchen einer öligen Säure absetzt (einmal schien auch Benzoësäure darin enthalten zu sein). Die von dem Bleiniederschlag getrennte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und zum Syrup eingedampft, in welchem sich bald Krystalle von Leucin bil-

den; durch Weingeist wird die syrupartige Masse unter Zurücklassung des Leucins gelöst. Aus dem Verdampfungsrückstand dieser weingeistigen Lösung zieht absoluter Alkohol einen eigenthümlichen Körper aus; bei dem Schütteln dieser alkoholischen Lösung mit Aether (wobei letzterer fettige Materie und etwas der eben erwähnten öligen Säure aufnimmt) wird derselbe, immer noch unrein, als eine sauerschmeckende, schmierige Masse niedergeschlagen, welche Kalk, Baryt, Bleioxyd u. a. auflöst, und bei dem Behandeln mit Salz- oder Schwefelsäure unter brauner Färbung Tyrosin giebt.

Fäulnifs von Caseïn, Albumin und Fibrin.

Wird reines Leucin in Wasser gelöst und mit Zusatz von wenig Fibrinfaser an einem warmen Orte aufbewahrt, so tritt Fäulnifs ein, bei welcher das Leucin verschwindet und Valeriansäure sich bildet.

Leucin.

Wie im vorigen Jahresberichte, S. 846, angeführt wurde, haben Gerhardt und Laurent sowohl als Cahours für die Zusammensetzung des Leucins $C_{12}H_{13}NO_4$ gefunden. Mulder (1) beharrt indefs dabei, die wahre Formel des Leucins sei $C_{12}H_{12}NO_4$; neuere Analysen gäben ihm, wie seine früheren, mit der letzteren Formel übereinstimmende Resultate, und auch eine neue Analyse der Verbindung mit Salpetersäure entsprach der Formel $C_{12}H_{12}NO_4$, HO, NO_5. — Strecker (2) vermuthet, dafs Mulder's Resultate auf einer Verunreinigung des Leucins mit einer ihm hartnäckig anhängenden Substanz beruhen, welche sich wohl am besten durch wiederholte Behandlung mit warmem Alkohol entfernen lasse; in der (über Schwefelsäure getrockneten) Verbindung, welche durch Vermischung einer kochenden Lösung von Leucin mit essigs. Bleioxyd und vorsichtiges Zutropfen von Ammoniak

(1) Scheik. Onderzoek. V, 4. Stuk, 271; Pharm. Centr. 1849, 488; J. pharm. [3] XVII, 49. Gerhardt's Bemerkungen dazu Laur. u. Gerh. C. R. 1850, 64; J. pharm. [3] XVII, 134. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXII, 89; Pharm. Centr. 1850, 188.

erhalten wird, fand er 12 Aeq. Kohlenstoff auf 1 Aeq. Bleioxyd; das reine, bei 110° getrocknete Leucin fand auch er der Formel $C_{12}H_{13}NO_4$ entsprechend zusammengesetzt.

Tyrosin. (Zersetzung von Ochsenhorn durch Schwefelsäure oder Aetzkali.)

Hinterberger (1) untersuchte das Ochsenhorn, unter dessen Zersetzungsproducten er namentlich Tyrosin fand. Feine Feilspäne der inneren Schichten eines Ochsenhorns wurden mit Aether und Alkohol ausgekocht, und durch Schlämmen in Wasser die feineren Späne gesondert. Diese (bei 100° getrocknet) enthielten 1,9 pC. Asche (Chlormagnesium, Chlornatrium, phosphors. Kalk, Eisenoxyd und Kieselerde), und (die aschenfrei gedachte Substanz?) 50,46 und 50,83 pC. Kohlenstoff, 6,65 und 6,68 Wasserstoff, 16,23 Stickstoff, und aufser Sauerstoff noch unbestimmte Mengen von Schwefel. Durch Einwirkung kochender verdünnter Schwefelsäure auf Horn bilden sich Tyrosin und Leucin. ½ Pfund Hornspäne wurden mit einer Mischung von 2 Pfund concentrirter Schwefelsäure und 6 Pfund Wasser im Ganzen 36 Stunden lang unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, frischbereitete Kalkmilch bis zu stark alkalischer Reaction zugesetzt, der entstehende Niederschlag mit der Flüssigkeit 24 Stunden lang gekocht, durch Leinen filtrirt und der Rückstand ausgeprefst. Das Filtrat wurde zum Sieden erhitzt, verdünnte Schwefelsäure bis zu schwach saurer Reaction zugesetzt, filtrirt, aus dem Filtrat die Schwefelsäure durch einfach-essigs. und etwas basisch-essigs. Bleioxyd ausgefällt, aus der Flüssigkeit das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Die nach 12stündigem Stehen der Lösung sich abscheidenden Krystalle wurden mit 86procentigem Alkohol und mit wenig Wasser gewaschen, dann durch Kochen mit wenig Kalilauge, kohlens. Kali und Wasser, Filtriren, Versetzen des Filtrats mit überschüssiger Essigsäure und Krystallisirenlassen, und endlich durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren rein erhalten.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 70; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 218.

Tyrosin.

Diese Krystalle zeigten die Eigenschaften des von Liebig (1) aus Caseïn erhaltenen *Tyrosins* und des von Warren de la Rue (2) in der Cochenille gefundenen, und von ihm als mit Tyrosin identisch betrachteten, krystallisirten Körpers; Hinterberger fand (für die bei 100° getrocknete Substanz) dieselbe Zusammensetzung, welche Warren de la Rue gefunden hatte, $C_{18}H_{11}NO_6$. — Wurde nach dem Kochen des Horns mit Schwefelsäure letztre mit Kalkmilch wie oben gefällt, gekocht, und der überschüssig zugesetzte Kalk durch Schwefelsäure genau ausgefällt, so fand sich in der Flüssigkeit aufser Tyrosin auch wenig Leucin. — Die Menge von Tyrosin und Leucin, welche man aus Horn nach dem angegebenen Verfahren erhält, wächst bis zu einer gewissen Grenze mit der Zeit des Kochens mit Schwefelsäure und vielleicht auch mit der längeren Einwirkung der Kalkmilch auf die schwefels. Lösung. — Auch bei dem Schmelzen von Kalihydrat mit dem gleichen Gewicht an Hornspänen, bis sich neben Ammoniak freies Wasserstoffgas entwickelt und die braune Farbe der Mischung etwas heller geworden ist, bilden sich Tyrosin und Leucin, welche nach dem Lösen der Masse in kochendem Wasser, Uebersättigen mit Essigsäure, Filtriren und Eindampfen herauskrystallisiren; wird die in Wasser gelöste Masse mit Schwefelsäure übersättigt und der Destillation unterworfen, so enthält das Destillat neben einer neutralen Substanz vom Geruch der menschlichen Fäces auch Essigsäure und etwas Buttersäure und Valeriansäure.

Die Formel $C_{18}H_{11}NO_6$ für das Tyrosin ist durch Strecker's (3) Untersuchung über die Einwirkung der Salpetersäure auf dasselbe bestätigt worden. Tyrosin löst sich bei dem Uebergiefsen mit gewöhnlicher Salpetersäure unter gelber Färbung auf; bald entwickeln sich rothe Dämpfe,

(1) Ann. Ch. Pharm. LVII, 127. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 791. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 70; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 197; Chem. Gaz. 1850, 153; J. pharm. [3] XVII, 395.

Tyrosin. und ein krystallinisches gelbes Pulver wird abgeschieden; wird die Lösung für sich abgedampft, so bleiben Krystalle von reiner Oxalsäure, welche letztre ausschliefslich gebildet wird, wenn Salpetersäure kochend auf Tyrosin einwirkt. Vermischt man Tyrosin mit Wasser und setzt Salpetersäure tropfenweise zu, so löst es sich auf, und weiterer Zusatz von Salpetersäure bewirkt gelbe Färbung ohne Gasentwicklung. Hört man mit dem Zusetzen von Salpetersäure auf, sobald sich die Flüssigkeit gelb gefärbt hat, so scheidet sich bei ruhigem Stehen nach einigen Stunden (schneller bei Reiben der Gefäfswandungen mit einem Glasstab) ein dem oben erwähnten ähnliches gelbes Pulver ab. Dieses löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in siedendem, und krystallisirt bei dem Erkalten dieser Lösung in kleinen, braunen, fast bronzefarbigen Schüppchen, die ein gelbes Pulver geben; es löst sich auch in Alkohol, aber schwieriger als in Wasser; die Lösungen sind gelblich und reagiren sauer. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist $C_{18}H_{11}N_3O_{16} = C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6$, HO, NO_5, *salpeters. Nitrotyrosin*; dasselbe zeigt mit Eisenvitriol und Schwefelsäure die Reaction der Salpetersäure; Schwefelsäure bildet damit schwefels. Nitrotyrosin. Das salpeters. Nitrotyrosin löst sich mit intensiv rother Farbe in Ammoniak und in Kali; durch Zusatz von salpeters. Silberoxyd zu der Lösung des salpeters. Nitrotyrosins in verdünntem Ammoniak entsteht in der Kälte ein amorpher gelber Niederschlag, der bei dem Kochen hochroth oder bei überschüssigem Ammoniak schmutzig braun wird, sich in Ammoniak und in Salpetersäure löst, bei dem Erhitzen schwach verpufft, und (über Schwefelsäure getrocknet) die Zusammensetzung $C_{36}H_{17}N_4O_{20}Ag_3 = 2(C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6) + 3\,AgO - 3\,HO$ hat. Durch Zersetzen dieser Silberverbindung mittelst Salzsäure erhält man gelbe, nadelförmige Krystalle von salzs. Nitrotyrosin; durch Zersetzen der in Wasser vertheilten Silberverbindung mittelst Schwefelwasserstoff eine Flüssigkeit, die bei dem Abdampfen hellgelbe, mikroscopische,

sternförmig gruppirte Nadeln (Nitrotyrosin) hinterläfst (letztere geben mit Eisenvitriol und Schwefelsäure keine Reaction auf Salpetersäure).

Oxydation von Caseïn, Albumin, Fibrin, Leim, u. organischen Verbindungen im Allgemeinen.

Liebig (1) hat Betrachtungen über die Oxydation organischer Verbindungen mitgetheilt. Er knüpft diese an die Beobachtung Schlieper's und Guckelberger's (2), dafs bei der Oxydation des Leims, Caseïns, Albumins und Fibrins Valeronitryl, ein sauerstofffreier und stickstoffhaltiger Körper, gebildet wird. Er erinnert daran, dafs nach Bopp's Untersuchungen (vergl. S. 497 ff.) sowohl durch die Einwirkung von Alkalien als von Säuren bei höherer Temperatur aus Fibrin, Albumin und Caseïn zwei stickstoffhaltige Verbindungen, Tyrosin und Leucin, gebildet werden, dafs Leim unter diesen Umständen Leucin und Glycocoll giebt, und dafs Leucin und Tyrosin auch bei der Fäulnifs von Albumin, Fibrin und Caseïn entstehen. Die Beständigkeit der Bildung dieser Körper in drei so verschiedenen Zersetzungsweisen führt zu der Vermuthung, dafs Albumin, Fibrin und Caseïn gepaarte Verbindungen sind, welche als Paarlinge unter andern Leucin und Tyrosin enthalten; in ähnlicher Weise scheint das Glycocoll oder eine Substanz, welche durch Aufnahme der Elemente des Wassers Glycocoll bildet, als Paarling in dem Leim enthalten zu sein. Die meisten der anderen Substanzen, welche durch Säuren und Alkalien wie durch Fäulnifs aus den gedachten Thierstoffen entstehen, sind stickstofffrei, organische Säuren $C_nH_nO_4$, namentlich Buttersäure. Guckelberger erhielt, aber in ungleichen Verhältnissen, unter den stickstofffreien Producten bei der Oxydation von Thierstoffen gleichfalls diese Säuren, Aldehyde derselben und Bittermandelöl, als stickstoffhaltige Blausäure und Valeronitryl; im Rückstand der Destillation der Thierstoffe mit Schwefelsäure und Braunstein war weder Leucin noch Tyrosin. Als gepaarte

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 311. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 846. 847.

Oxydation von Caseïn, Albumin, Fibrin, Leim, u. organischen Verbindungen im Allgemeinen.

Verbindungen gedacht, würden Albumin, Fibrin und Caseïn aus einer Gruppe stickstoffhaltiger Verbindungen bestehen, welche bei dem Hinzutreten der Elemente des Wassers und von Sauerstoff in Ammoniak, Leucin, Tyrosin (bei dem Leim in Glycocoll), oder in Ammoniak, Valeronitryl und Blausäure und in Aldehyde oder organische Säuren sich spalten würden. Die erwähnten Producte entstehen in einer Mischung, welche Braunstein oder chroms. Kali und freie Schwefelsäure enthält; es ist wahrscheinlich, daſs der Oxydation eine Spaltung des Albumins, Caseïns, Fibrins und Leims durch die Wirkung der Säure in Ammoniak, Leucin, Tyrosin, Glycocoll einerseits und stickstofffreie Producte andrerseits vorausgeht, ganz wie es geschehen würde, wenn der Braunstein nicht vorhanden wäre. Nach beiden Voraussetzungen wären Valeronitryl und Blausäure secundäre Zersetzungsproducte, entstanden durch Einwirkung der Säuren, bei Gegenwart von Sauerstoff, auf Leucin, Tyrosin oder Glycocoll. In der That giebt Leucin bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein als flüchtige Producte Valeronitryl und Kohlensäure; bei Anwendung concentrirterer Säure ist das Destillat sauer durch Valeriansäure, und bleibt Ammoniak im Rückstand. Das Leucin spaltet sich also bei Hinzutreten von Sauerstoff in Valeronitryl, Kohlensäure und Wasser. Das Glycocoll zerfällt durch verdünnte Schwefelsäure und Braunstein in Blausäure (das Nitryl der Ameisensäure), Kohlensäure und Wasser. Mit Bleihyperoxyd, bei Abwesenheit einer Säure, giebt das Leucin nur Spuren von Valeronitryl, aber viel von dem durch Guckelberger entdeckten Aldehyd der Buttersäure (1), und zuletzt Ammoniak. — Hinsichtlich der stickstofffreien Producte, welche die erwähnten Thierstoffe in Oxydationsprocessen bilden, glaubt Liebig nicht, daſs jedes derselben aus einem besondern Paarling seinen Ursprung nehme. Die verschiedenartigen Säuren $C_nH_nO_4$ und

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 849.

Oxydation von Caseïn, Albumin, Fibrin, Leim, u. organischen Verbindungen im Allgemeinen.

die davon sich ableitenden Verbindungen (Aldehyde z. B.) entstehen nach ihm aus einander, die mit weniger Atomen Kohlenstoff aus den mit mehr Atomen Kohlenstoff durch Oxydation. Es ist denkbar, dafs dies durch einfache Zuführung von Sauerstoff geschieht, so dafs z. B. $C_{16}H_{16}O_4 + O_4$ zu $2\ C_8H_8O_4$; $C_8H_8O_4 + 4\ O$ zu $2\ C_4H_4O_4$ wird u. s. f., welche Ansicht ist indefs der thatsächlichen Begründung entbehrt. Wahrscheinlicher entstehen die verschiedenartigen Säuren $C_nH_nO_4$, analog wie in den von Kolbe (S. 335 und 336) studirten Oxydationsprocessen durch Electrolyse, dadurch, dafs bei Zufuhr von Sauerstoff zu den Elementen einer Säure diese sich spaltet in Kohlensäure, welche den Sauerstoff der Säure, und in einen Kohlenwasserstoff, welcher den Wasserstoff derselben enthält; in Folge der Oxydation des Kohlenwasserstoffs entsteht ein Oxyd desselben, oder das Hydrat dieses Oxyds, welches letztre durch Austritt eines Theils seines Wasserstoffs in ein Aldehyd, bei mehr Sauerstoff in eine Säure (von einer geringeren Anzahl Kohlenstoffatome, als die ursprüngliche) übergeführt wird, die durch weitere Zufuhr von Sauerstoff eine neue Spaltung in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff von einfacherer Zusammensetzung erleiden kann.

Einwirkung der Salpetersäure auf thierische Substanzen.

Van der Pant (1) hat unter Mulder's Leitung das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf thierische Substanzen untersucht, welches Mulder (2) als *Xanthoproteïnsäure* bezeichnet hatte. Von van der Pant's zahlreichen Analysen können wir im Folgenden nur die Mittelzahlen geben. — Fein geriebenes coagulirtes Eiweifs wurde 168 Stunden lang der Einwirkung einer Mischung von 2 Th. Wasser auf 1 Th. käuflige Salpetersäure ausgesetzt; es blieb ein grofser Theil ungelöst; Wasser wurde zugesetzt, ausgewaschen, der Rückstand mit Aether von Fett befreit, an der Luft und dann fein gerieben (wie auch die folgenden Säuren) bei 130° getrocknet (A). Die gelbe

(1) Scheikund. Onderzoek. V, 2. Stuk, 136; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 842; Chem. Gaz. 1849, 253. — (2) Berzelius' Jahresber. XIX, 651.

Einwirkung der Salpetersäure auf thierische Substanzen.

Säure löste sich in Ammoniak zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit; bei dem Trocknen des Abdampfrückstands dieser Lösung bei 130° entwich alles Ammoniak, und es blieb Xanthoproteïnsäure (B). Der Abdampfrückstand der ammoniakalischen Lösung wurde mit überschüssigem Barytwasser behandelt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt, die kastanienbraune Flüssigkeit eingedampft; das so erhaltene Barytsalz enthielt (bei 130° getrocknet) 13,1 pC. Baryt, neben organischer Substanz von der Zusammensetzung C. Die ammoniakalische Lösung gab, zur Trockne abgedampft und wieder aufgelöst, mit essigs. Kupferoxyd einen grünen Niederschlag, welcher bei 100° getrocknet 12,9 pC. Kupferoxyd neben organischer Substanz von der Zusammensetzung D enthielt. — Kuhhorn wurde 48 Stunden lang mit obiger verdünnter Säure behandelt, der Rückstand zusammen mit dem auf Wasserzusatz aus der Flüssigkeit sich Ausscheidenden mit Aether behandelt und getrocknet; das Product war dann manchmal rein gelb, manchmal braungelb, und hatte die Zusammensetzung E, nach dem Behandeln mit Ammoniak und Trocknen bei 130° die Zusammensetzung F; die Lösung des Ammoniaksalzes gab mit einfach-essigs. Bleioxyd einen gelben Niederschlag, der bei 130° getrocknet braungelb wurde und 14,1 pC. Bleioxyd neben organischer Substanz von der Zusammensetzung G enthielt. — Aus Pferdehufen wurde in derselben Weise ein Product von der Zusammensetzung H bereitet. — Fibrin aus Ochsenblut, 96 Stunden mit obiger Säure und weiter wie angegeben behandelt, gab ein braunes Product von der Zusammensetzung I. — Das Innere eines alten Süfsmilchkäses wurde 48 Stunden lang mit einer Mischung aus 1¼ Th. käuflicher Salpetersäure und 2 Th. Wasser behandelt, mit Wasser gewaschen, mit Aether und dreimal mit Alkohol ausgekocht; das Product hatte die Zusammensetzung K. — Schafwolle, mit der wie früher verdünnten Säure 28 Stunden lang und sonst wie oben angegeben behandelt, gab ein Product von der Zusammensetzung L; Pferdehaare

Einwirkung der Salpetersäure auf thierische Substanzen.

mit solcher Säure 14 Stunden lang u. s. w. behandelt ein Product von der Zusammensetzung M. — S. g. Proteïn aus Eiweifs (erhalten durch Auflösen von Eiweifs in sehr verdünnter Kalilösung, Einleiten von schwefliger Säure bis keine Schwefelreaction auf essigs. Bleioxyd statt fand, Filtriren, Fällen mit Essigsäure, Waschen des Niederschlags und Ausziehen des Fettes durch Aether) gab bei 14stündiger Behandlung mit einer Mischung aus 1 Th. Salpetersäure und 3 Wasser ein Product von der Zusammensetzung N, und dieses auf die oben angegebene Art ein Barytsalz (wenn bei 130° getrocknet) mit 12,7 pC. Baryt und organischer Substanz von der Zusammensetzung O. — S. g. Proteïn aus Horn (wie das aus Eiweifs dargestellt) gab durch 48stündige Behandlung mit 1 Th. Salpetersäure und 2 Th. Wasser ein Product, aus welchem durch Neutralisiren mit Ammoniak, Behandeln dieser Flüssigkeit mit überschüssiger Kalkmilch, Filtriren, Abdampfen zur Syrupdicke, Lösen, Filtriren und Fällen mit essigs. Bleioxyd ein Bleioxydsalz dargestellt wurde, welches (bei 130° getrocknet) 14,0 pC. Bleioxyd neben organischer Substanz von der Zusammensetzung P enthielt; was bei der ersten Einwirkung von Kali auf das Horn ungelöst blieb, wurde aufs Neue zu Proteïn verarbeitet, und dieses gab durch 40stündige Behandlung mit 1 Salpetersäure und 3 Wasser u. s. w. einen Rückstand von der Zusammensetzung Q.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M	N	O	P	Q
Kohlenstoff	50,3	50,5	52,0	52,7	50,1	50,0	49,7	49,5	49,3	50,7	49,4	49,2	50,9	51,8	49,9	50,6
Wasserstoff	6,4	6,3	6,2	6,4	6,2	6,5	6,5	6,5	6,2	6,3	6,4	6,0	6,6	5,9	6,2	6,4
Stickstoff	14,8	15,2	14,5	14,2	14,8	15,2	14,7	14,1	14,8	14,4	14,5	14,7	14,8	14,5	14,5	14,7
Sauerstoff	27,3	27,2	27,3	26,7	27,2	27,3	29,1	28,4	28,3	27,8	28,7	28,0	26,2	27,3	29,3	28,2
Schwefel	1,1				1,7			1,3	0,9	0,9	0,8	1,9	1,5			
Asche	0,1				0,1			0,2	0,4	0,2	0,1					

Mulder zieht in einem Anhang zu van der Pant's Abhandlung aus dieser Untersuchung folgende Schlufsfolgerungen. Alle s. g. Proteïnsubstanzen geben durch Einwirkung von Salpetersäure einen und denselben Körper. Die Xanthoproteïnsäure ist eine Verbindung von salpetriger

Einwirkung der Salpetersäure auf thierische Substanzen.

Säure mit Proteïn, und wo S_2O_2 mit Proteïn verbunden ist (1), bleibt auch dieses in der entstehenden Verbindung. Die Formel derselben ist 2 $C_{36}H_{27}N_4O_{12}$ + NO_3, und hiernach die früher von Mulder gegebene ($C_{34}H_{26}N_4O_{14}$) zu berichtigen. Wo sich diese Säure aus Salpetersäure und Proteïnsulfamidverbindungen (2) bildet, zersetzt sie das Sulfamid zu S_2O_2, welches sich mit salpetriger Säure und Proteïn vereinigt. Die Xanthoproteïnsäure ist ein Hydrat, und verliert Wasser unter dem Einflufs von Basen; die wasserfrei gedachte Säure ist 2 $C_{36}H_{26}N_4O_{11}$ + NO_3. Sie verliert NO_3 durch den Einflufs von Chlor. — Schliefslich meint Mulder, da Proteïn sich mit ClO_3 und mit 2 ClO_3 verbinden könne, und da die Xanthoproteïnsäure selbst eine Verbindung mit ClO_3 liefern könne, so stehe wohl die empirische Formel des Proteïns $C_{36}H_{25}N_4O_{10}$ + 2 HO so fest, als überhaupt eine empirische Formel feststehen könne.

Oxydationsproducte von Pflanzenfibrin.

F. Keller (3) hat, als Beiträge zur Identitätslehre der schwefel- und stickstoffhaltenden Thier- und Pflanzenstoffe, Untersuchungen über die Zersetzung des Pflanzenfibrins durch Schwefelsäure und Braunstein mitgetheilt. Wiederholt wurde in je 2 Pfund concentrirte Schwefelsäure so viel frischer Weizenkleber eingetragen, als sich darin ohne Schwärzung löste, dazu so viel Wasser gesetzt, dafs keine Ausscheidung des Gelösten eintrat, und die Mischung unter Zusatz von 2½ bis 3 Pfund Braunstein in geräumigen Retorten der Destillation unterworfen. Das rohe Destillat wurde mit kohlens. Kalk gesättigt, und die Flüssigkeit destillirt; im Rückstand blieben Kalksalze und eine aldehydartige Flüssigkeit ging über. — Die Kalksalze wurden durch Zersetzung mit kohlens. Natron in Natronsalze verwandelt, und diese mit Schwefelsäure destillirt. Zur Trennung der Säuren in dem Destillat (auf welchem eine dünne,

(1) Ueber diese Ansicht Mulder's vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 835. — (2) Vergl. daselbst. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXII, 24; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 106.

Oxydationsproducte von Pflanzenfibrin.

erst durch Zusatz von viel Wasser verschwindende Oelschicht schwamm) wandte Keller die S. 333 beschriebene Methode an; er sättigte $\frac{1}{16}$ des Säuregemisches mit Natron und destillirte, sättigte ebensoviel vom Uebergehenden und destillirte wieder, u. s. f. In dem ersten Rückstand blieb Ameisensäure, in dem zweiten dieselbe, dann der Reihe nach Essigsäure, Metacetonsäure, Valeriansäure, und zuletzt blieb Buttersäure übrig (manchmal wurden auch Gemenge zweier benachbarter Säuren erhalten); alle Säuren wurden mindestens durch die Bestimmung des Atomgewichts aus dem Silbersalz, die meisten auch durch Elementaranalyse desselben nachgewiesen. — Das aldehydartige Destillat zeigte mit concentrirter Kalilauge Harzbildung, gab mit Silberlösung einen Silberspiegel, und säuerte sich an der Luft bald. Zur möglichsten Trennung von Wasser wurde es wiederholt rectificirt; in dem zurückbleibenden Wasser zeigten sich ölige Tropfen vom Geruch des Bittermandelöls. Bei fractionirter Destillation ging zwischen 23 und 60° hauptsächlich Aldehyd der Essigsäure, $C_4H_4O_2$, über; zwischen 60 und 80° eine Flüssigkeit von den Eigenschaften, welche Guckelberger (1) an dem s. g. Aldehyd der Metacetonsäure fand (in Berührung mit Platinmohr bildete diese Flüssigkeit indefs keine Säure); zwischen 80 und 120° Aldehyd der Valeriansäure, $C_{10}H_{10}O_2$ (dieses bildet mit Ammoniak eine krystallinische Verbindung $C_{10}H_{10}O_2$, NH_3, und giebt in Berührung mit Platinmohr Valeriansäure); im Rückstand blieb bei 120° Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$. — Die Uebereinstimmung der Zersetzungsproducte, welche Pflanzenfibrin einerseits und Thierfibrin, Caseïn und Albumin andererseits (2) durch Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein geben, ist hiermit dargethan.

Allantoïn.

Dauber (3) hat die Krystallform des Allantoïns bestimmt. Die Krystalle gehören dem monoklinometrischen

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 848. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 847 ff. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 68.

Allantoïn. Systeme an, $\infty P . \infty P \infty . 0 P . + P \infty$; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 65°27'$; $0 P : \infty P = 88°14'$; $+ P \infty : \infty P = 69°17$; Neigung der Klinodiagonale zur Hauptaxe $= 86°43'$; Klinodiagonale : Orthodiagonale : Hauptaxe = 1,0860 : 0,6968 : 1. Spaltbarkeit findet statt parallel $+ P \infty$.

Wöhler (1) fand, dafs der Kälberharn stets Allantoïn enthält, und zwar in solcher Menge (eine volle Harnblase mehrere Grammen), dafs man letztern Körper bequem aus Kälberharn darstellen kann. Der Harn wird, ohne dafs er zum Sieden kommt, zu dünner Syrupconsistenz verdunstet; bei mehrtägigem Stehen krystallisirt das Allantoïn heraus, gemengt mit viel (ammoniakfreier) phosphors. Magnesia und einem amorphen Körper, welcher hauptsächlich aus harns. Magnesia besteht. Die verdünnte Mutterlauge wird mit dem aufgerührten amorphen Körper von den Krystallen abgegossen, letztere mit kaltem Wasser gewaschen und mit wenig Wasser zum Sieden erhitzt, die entstehende Lösung mit Blutkohle behandelt, siedendheifs filtrirt und (zur Verhinderung der Abscheidung von etwas phosphors. Magnesia) mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt; bei dem Erkalten krystallisirt das Allantoïn farblos aus. Die Identität desselben mit dem aus Allantoïsflüssigkeit oder Harnsäure dargestellten ($C_8H_6N_4O_6$) wurde durch die Analyse der Krystalle und der Silberoxydverbindung ($AgO, C_8H_5N_4O_5$) erwiesen. Das aus Kälberharn bereitete Allantoïn krystallisirt anders (in dünnen, bündelförmig vereinigten Krystallen) als das gewöhnliche Allantoïn; es rührt dies von der Gegenwart einer kaum bemerkbaren Menge eines fremden Körpers her, welcher durch Vereinigung des Allantoïns mit Silberoxyd entfernt werden kann; das aus dieser Verbindung abgeschiedene Allantoïn krystallisirt in der gewöhnlichen Form.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 229; Pharm. Centr. 1849, 409; Instit. 1849, 308; im Ausz. Compt. rend. XXIX, 9; Instit. 1849, 228.

Thierchemie. Bestandtheile des Eis.

Es war früher (vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 858) angegeben worden, in dem Hühnereiweifs sei Milchzucker enthalten. Nach Aldridge (1) kann man aus Hühnereiweifs (durch Vertheilen in Weingeist von 0,85 spec. Gew., Erhitzen zur Coagulation, Filtriren, Eindampfen des alkalischen Filtrats, Ausziehen des Rückstands mit starkem Weingeist und Concentriren des Auszugs) Traubenzucker in körnigen Krystallen erhalten. — Barreswil (2) hat den Zuckergehalt im Eiweifs (welchen er gleichfalls mit Weingeist auszog) durch die Reaction mit alkalischem weins. Kupferoxyd-Kali, sodann auch durch Gährung und Gewinnung des entstehenden Alkohols constatirt, konnte indefs daraus keinen Traubenzucker in Krystallen erhalten. Als weitere Resultate seiner Untersuchungen findet er, dafs das Eiweifs seine alkalische Reaction dem Gehalt an kohlens. Natron verdanke; dafs das Eigelb nur wenig oder gar kein Alkali enthalte, und dafs seine emulsive Eigenschaft jedenfalls nicht einem Gehalt an Alkali, sondern einem der pancreatischen Flüssigkeit analogen Körper zuzuschreiben sei; dafs das Eigelb nicht sauer sei, sondern es erst in Folge von Zersetzung werde; dafs das Alkali und der Zucker im Eiweifs sich gegenseitig verschwinden lassen können; dafs das Eiweifs und ähnliche Substanzen um so schneller zersetzt werden, um je mehr sie verdünnt sind, und überhaupt um je günstiger die Umstände für die Auflösung des Ferments sind.

H. Rose (3) hat nach seiner Methode (4) durch Poleck ausgeführte Analysen der Asche vom Eiweifs und vom Eigelb der Hühnereier mitgetheilt. Der wässrige Aus-

(1) Aus d. Medical Times in J. pharm. [3] XV, 366; Pharm. Centr. 1849, 445; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 319. — (2) J. pharm. [3] XVII, 114. Die Schlufsfolgerungen Compt. rend. XXVIII, 761; Pharm. Centr. 1849, 634. — (3) Pogg. Ann. LXXVI, 393; Pharm. Centr. 1849, 438; J. pr. Chem. XLVIII, 60; Phil. Mag. [3] XXXV, 281. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 977; vergl. den Bericht über analytische Chemie in diesem Jahresbericht.

Bestandtheile des Eis.

zug der verkohlten Substanz hinterliefs bei Eiweifs 1,5013, bei Eigelb 1,048 Grm. von der procentischen Zusammensetzung A; der salzs. Auszug hinterliefs bei Eiweifs 0,2835, bei Eigelb 0,206 Grm. Rückstand von der Zusammensetzung B; die mit Wasser und Salzsäure ausgezogene Kohle gab (aufser etwas von der Asche abgezogener sandartiger Kieselerde) bei Eiweifs nur 0,0418, bei Eigelb 1,3052 Grm. Asche von der Zusammensetzung C. Rose berechnet danach die Zusammensetzung der ganzen Aschen wie unter D angegeben. — Bei andern, nicht vollständig mitgetheilten Analysen wurde die Zusammensetzung und das Verhältnifs der einzelnen Theile der Aschen beträchtlich anders gefunden. — Das Verhältnifs des Eiweifs zum Eigelb in hart gekochten Eiern wurde 60,6 zu 39,4 bis 58,4 zu 41,6 gefunden.

	Eiweifs.				Eigelb.			
	A	B	C	D	A	B	C	D
Chlorkalium	51,33	—	—	25,67	—	—	—	—
Chlornatrium	17,13	—	—	8,57	—	—	—	—
Kali	—	4,95	16,76	5,43	9,77	—	7,96	5,94
Natron	17,71	9,13	5,48	12,49	7,65	—	6,75	4,82
Kalk	—	10,53	8,21	6,25	11,80	22,32	13,04	15,79
Magnesia	—	11,61	9,02	7,03	2,04	2,98	2,04	2,36
Eisenoxyd	—	2,75	5,64	2,09	0,95	3,71	0,99	1,85
Phosphorsäure	—	23,85	37,24	15,28	68,74	70,97	64,13	68,26
Schwefelsäure	1,67	—	—	0,84	—	—	—	—
Kohlensäure	10,49	—	—	9,01	—	—	—	—
Kieselerde	—	10,56	17,63	7,05	—	—	2,76	0,92
Kohlens. Kalk	—	11,14	—	—	—	—	—	—
Kohlens. Magnesia	—	15,48	—	—	—	—	—	—

Desor (1) hält die Flüssigkeit, welche in den Eierstock-Eiern niederer Thiere (namentlich in denen von *Ascidia rustica*) den Dotter umgiebt, aus physiologischen Gründen für verschieden vom Albumin, und schlägt dafür die Bezeichnung *Biogen* vor.

Athmen.

Regnault und Reiset haben ihre umfassenden und sinnreichen Versuche über das Athmen der Thiere, von

(1) Sill. Am. J. [2] VII, 395.

Athmen.

welchen Einiges nach vorläufigen Mittheilungen schon im vorigen Jahresbericht, S. 860, besprochen wurde, jetzt vollständig beschrieben (1). Sie geben eine historisch-kritische Uebersicht der früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand, eine genaue Beschreibung des Apparats, in welchem sie die Thiere athmen liefsen (die Principien dieses Apparats, welche sich ohne Abbildungen nicht genauer erläutern lassen, sind im vorigen Jahresber., S. 860 angegeben), des Apparats, der Methoden und der Rechnungen zur Analyse der Gase (vergl. den Bericht über analytische Chemie). Sie theilen sorgfältig die Einzelnheiten ihrer Versuche an verschiedenen Thieren und unter verschiedenen Umständen mit; diese Versuche sind so zahlreich, dafs wir hier auf eine, wenn auch abgekürzte, Mittheilung derselben nicht eingehen können (die speciellen Resultate einiger von ihnen sind im vorigen Jahresbericht, S. 861, angeführt), und uns auf die Angabe der von Regnault und Reiset gezogenen allgemeineren Schlufsfolgerungen beschränken müssen.

Bei *warmblütigen Thieren* (Säugethieren und Vögeln) findet, wenn die Thiere ihre gewöhnliche Kost und Lebensweise haben, immer eine Entwicklung von Stickstoff statt; die Menge dieses entwickelten Stickstoffs ist immer unter 2 pC., meistens unter 1 pC. von dem Gewichte des überhaupt verzehrten Sauerstoffs. Bei dem Hungern hingegen absorbiren die Thiere häufig Stickstoff, und zwar in demselben Verhältnifs, in welchem Stickstoff unter den normalen Umständen entwickelt wird; diese Stickstoffabsorption zeigte sich bei hungernden Vögeln fast stets, selten bei Säugethieren. Nach mehrtägigem Hungern fährt ein Thier oft noch fort, Stickstoff zu absorbiren, wenn es dann ein von seinem gewöhnlichen sehr verschiedenes Futter erhält;

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVI, 299; Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 92. 129. 257. Die Schlufsfolgerungen J. pharm. [3] XVI, 297; Pharm. Centr. 1849, 683.

Athmen. hat es sich an dieses Futter gewöhnt, so tritt wieder Entwicklung von Stickstoff ein (dieses wurde an Hühnern beobachtet, die nach mehrtägigem Hungern ausschliefslich mit Fleisch gefüttert wurden). Auch bei kranken Thieren wurde Stickstoffentwicklung beobachtet. — Das Verhältnifs zwischen dem in der ausgeathmeten Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff und dem überhaupt verzehrten Sauerstoff scheint viel mehr von der Nahrung als von der Art des Thiers abzuhängen. Es ist am nächsten wie 1 zu 1, oder am meisten Sauerstoff ist in der ausgeathmeten Kohlensäure enthalten, bei Ernährung mit Körnern (hier wurde sogar manchmal, an einem Huhn und an einem Kaninchen, beobachtet, dafs der in der ausgeathmeten Kohlensäure enthaltne Sauerstoff mehr betrug, als der überhaupt verzehrte); im Verhältnifs 0,62 bis 0,80 zu 1 stehen diese Quantitäten, wenn die Ernährung nur mit Fleisch statt findet; ein Verhältnifs zwischen den genannten findet statt bei Ernährung mit Gemüsen. Dieses Verhältnifs ist nahezu constant für Thiere derselben Art, welche vollkommen gleiche Nahrung erhalten. Bei dem Hungern ist das Verhältnifs nahe dasselbe wie bei Fleischnahrung, im Allgemeinen noch etwas kleiner; bei dem Hungern verbraucht in der That das Thier seine eigne Substanz, Fleisch, und bei dem Hungern verhalten sich also alle warmblütigen Thiere in Beziehung auf das Athmen wie die Fleischfresser. Das Verhältnifs zwischen dem in der ausgeathmeten Kohlensäure enthaltnen und dem überhaupt verzehrten Sauerstoff ist also keineswegs constant, da es zwischen 0,62 und 1,04 schwankend gefunden wurde. — Die thierische Wärme wird in dem Thierkörper gewifs gänzlich durch chemische Processe hervorgebracht, aber der Vorgang ist zu complicirt, als dafs er sich aus der Menge des verbrauchten Sauerstoffs berechnen liefse. Es ist ein Zufall, wenn die Menge der in einem Thier entwickelten Wärme nahezu übereinstimmend mit derjenigen gefunden wurde, welche durch Verbrennung des in der ausgeathmeten Kohlensäure

enthaltnen Kohlenstoffs und durch Verbrennung von so viel Wasserstoff, als der nicht in der ausgeathmeten Kohlensäure sich wiederfindende Theil des eingeathmeten Sauerstoffs zu Wasser machen kann, sich hervorbringen liefse; die früheren Bestimmungen der Menge der ausgeathmeten Kohlensäure sind wahrscheinlich zu niedrig, und das Fundament der erwähnten Betrachtung wird schon dadurch gestürzt, dafs manchmal in der ausgeathmeten Kohlensäure mehr Sauerstoff enthalten war, als der überhaupt verzehrte Sauerstoff betrug. — Die Menge des verzehrten Sauerstoffs, welche einer bestimmten Zeit und einem bestimmten Gewicht des Thiers entspricht, wechselt nach den verschiedenen Perioden der Verdauung, nach der Bewegung und einer Menge anderer Umstände; für Thiere derselben Art ist sie gröfser bei jungen als bei alten; sie ist gröfser bei magern, aber sonst gesunden Thieren, als bei fetten. Diese Quantität wechselt endlich noch bei Thieren derselben Art, je nach dem absoluten Gewicht derselben; sie ist zehnmal gröfser bei Sperlingen als bei Hühnern. — Die warmblütigen Thiere entwickeln durch Perspiration nur sehr kleine und kaum bestimmbare Mengen von Ammoniak und schwefelhaltigen Gasen.

Bei *Thieren im Winterschlaf* (Murmelthieren) findet häufig Stickstoffabsorption statt; das Verhältnifs des in der ausgeathmeten Kohlensäure enthaltnen Sauerstoffs zu dem überhaupt verzehrten ist manchmal nur wie 0,4 zu 1. Da die Menge des in nicht gasförmige Verbindungen eintretenden Sauerstoffs hier gröfser ist, als die Menge der ausgeathmeten Kohlensäure, und das Thier bei seiner niedrigeren Temperatur während des Winterschlafs nur wenig Wasser durch Perspiration abgiebt, so tritt in diesem Zustand durch den blofsen Athmungsprocefs Gewichtszunahme des Körpers ein, welche aber dadurch begrenzt wird, dafs das Thier von Zeit zu Zeit Harn läfst. Im Winterschlaf brauchen die Murmelthiere bei weitem weniger (manchmal nur $\frac{1}{30}$) Sauerstoff, als im wachen Zustand; unmittelbar

Athmen. nach dem Erwachen bei bedeutend beschleunigtem Athmen aber viel mehr, als im vollkommen wachen Zustand. Im Winterschlaf kann ein Murmelthier ohne Nachtheil lange Zeit in einer an Sauerstoff so armen Luft sich befinden, dafs ein waches Murmelthier alsbald darin ersticken würde.

Hinsichtlich des Athmens *kaltblütiger Thiere* fanden Regnault und Reiset, dafs die Reptilien, bei gleichem Gewicht, viel weniger Sauerstoff als die warmblütigen Thiere verzehren, dafs aber kein merklicher Unterschied besteht bezüglich der Art und der Verhältnisse der absorbirten und entwickelten Gase; die Versuche ergaben bald eine geringe Absorption, bald eine geringe Entwicklung von Stickstoff. — Frösche, welchen man die Lungen genommen hatte, athmeten mit derselben Lebhaftigkeit wie im unversehrten Zustand, und in dem Verhältnifs der absorbirten und entwickelten Gase wurde auch nichts Wesentliches geändert. — Die Respiration der Regenwürmer entspricht der der Frösche, in Beziehung auf die von gleichem Gewicht verzehrte Menge Sauerstoff und auf das Verhältnifs zwischen dem überhaupt verzehrten Sauerstoff und dem in der ausgeathmeten Kohlensäure enthaltenen. — Das Athmen der Insecten (Maikäfer und Seidenraupen) ist weit lebhafter als das der Reptilien, und von ersteren wird, für gleiches Gewicht der Thiere, fast eben so viel Sauerstoff verzehrt, als von Säugethieren. Dafs hierdurch nur eine geringe eigenthümliche Wärme hervorgebracht wird, beruht auf der relativ grofsen Oberfläche der Insecten; ein Thermometer, rings von Maikäfern umgeben, zeigte eine um 2° höhere Temperatur, als die der umgebenden Luft war.

Bei dem Athmen der Thiere verschiedener Klassen in Luft, welche 2- bis 3 mal so viel Sauerstoff enthält als die normale atmosphärische, findet keine Abänderung in den Athmungsverhältnissen statt; es bleibt der nämliche Verbrauch an Sauerstoff, dasselbe Verhältnifs zwischen verzehrtem und in der ausgeathmeten Kohlensäure enthaltenem Sauerstoff, dieselbe Menge von entwickeltem Stickstoff.

Athmen.

Bei Athmen in Luft, deren Stickstoff grofsentheils durch Wasserstoff ersetzt ist, findet auch nur wenig Abänderung statt; man bemerkt einen etwas gröfsern Verbrauch an Sauerstoff, wahrscheinlich zur Compensirung des gröfsern Wärmeverlusts im wasserstoffhaltigen Gas.

Scharling (1) hat, im Anschlufs an frühere Untersuchungen (2), Versuche über das Athmen von Menschen angestellt, wobei er fand, dafs bei sehr starker Körperanstrengung etwa dreimal so viel Kohlensäure ausgeathmet werde, als in der Ruhe; Gewohnheitssäufer athmen nach ihm weniger Kohlensäure aus, als andere Menschen. Er hat noch andere sehr ungenügende Versuche mitgetheilt, die durch den Athmungsprocefs entwickelte Wärmemenge durch Vergleichung mit der von andern Wärmequellen gelieferten zu messen, und zu bestimmen, wie viel von der im Körper entwickelten Wärme durch das Ausathmen weggeht.

Barral's Resultate hinsichtlich des Respirationsprocesses vergl. S. 522.

Hinsichtlich eines Berichts von F. Leblanc (3) über das Luftvolum, welches in Kasernen dem einzelnen Mann zu wahren ist, müssen wir auf das Original verweisen. Ebenso in Beziehung auf einige Versuche von Gorup-Besanez (4) über die Respiration bei Krankheiten.

Hervier und Saint-Sager (5) theilen als Resultate ihrer (nicht genauer bekannt gewordenen) Untersuchungen über die Menge der ausgeathmeten Kohlensäure Folgendes mit. Dieselbe variire während des Tages, und habe, correspondirend mit den regelmäfsigen Schwankungen des Barometers, zwei Maxima und zwei Minima innerhalb 24 Stunden; die Aenderungen der Temperatur wirken in entgegengesetztem Sinne wie die des Luftdrucks. Die ausgeathmete Menge von Kohlensäure sei gröfser bei ausschliefslichem

(1) J. pr. Chem. XLVIII, 435. — (2) Berzelius' Jahresber. XXIII, 602; XXVI, 829. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 373. — (4) Griesinger's Archiv f. physiol. Heilk. VIII. Jahrg., 719. — (5) Compt. rend. XXVIII, 260; J. pr. Chem. XLVII, 138.

Athmen. Genusse stärkmehlhaltiger Stoffe, bei schnellem Laufen, nach dem Einathmen von Chloroform oder Aether, nach dem Genufs geistiger Getränke, und während des Wachens; sie sei geringer während der Verdauung, bei animalischer Nahrung, und während des Schlafes. Die durch Kinder ausgeathmete Luft enthalte mehr Kohlensäure als die durch Erwachsene ausgeathmete. In allen Entzündungskrankheiten, aufser wenn diese die Respiration und Circulation beeinträchtigen, werde mehr Kohlensäure ausgeathmet; bei Pocken, Masern, Scharlach, Rose, Scorbut, Purpura, Anämie, Typhus, Ruhr und Phtisis werde weniger Kohlensäure ausgeathmet; bei chronischen Krankheiten, die nicht von Fieber oder Marasmus begleitet seien, finde keine Aenderung in der Menge der ausgeathmeten Kohlensäure statt.

Beobachtungen über die Zusammensetzung der von Cholerakranken ausgeathmeten Luft hat Doyère (1) veröffentlicht, hinsichtlich deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen. Später (2) hat derselbe angegeben, in dem ersten Stadium der Cholera sei die Exspiration von Kohlensäure unter Erniedrigung der Körpertemperatur vermindert, kurz vor dem Tode trete Erhöhung der Temperatur bei anhaltend verminderter Menge der ausgeathmeten Kohlensäure ein.

Lassaigne (3) hat durch Analysen der Luft in einem Stall oder Behälter zu bestimmen gesucht, wie viel Kohlensäure während einer Stunde von verschiedenen Thieren ausgeathmet wird; er fand 536,8 Grm. für einen Stier; 109,4 für einen Widder von 8 Monaten; 42,5 für eine Ziege von 8 Jahren; 23,0 für ein Zicklein von 5 Monaten; 36,3 für einen Jagdhund. Das Gewicht der Thiere hat Lassaigne nicht angegeben. — In derselben unsichern Weise will er ermittelt haben (4), dafs bei Pferden im Allgemei-

(1) Compt. rend. XXVIII, 636; Instit. 1849, 179; J. pr. Chem. XLVII, 458. — (2) Compt. rend. XXIX, 454; J. pr. Chem. L, 35. — (3) J. chim. méd. [3] V, 13. — (4) J. chim. méd. [3] V, 253; J. pr. Chem. XLVII, 136; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 618.

nen nach der Arbeit mehr Kohlensäure exhalirt werde als vorher; dafs bei arabischen Pferden diese Vermehrung sich nicht zeige; dafs die Pferde bei Hydrothorax weniger und bei Entzündungskrankheiten mehr Kohlensäure exhaliren. Das Gewicht der in einer Stunde ausgeathmeten Kohlensäure glaubt er bei gesunden Pferden vor der Arbeit einmal zu 342, ein andermal zu 685 Grm. gefunden zu haben, nach der Arbeit einmal zu 745, ein andermal zu 755 Grm.

Athmen.

Statik des menschlichen Körpers.

Barral (1) hat durch zahlreiche Versuche an verschiedenen Individuen die Zusammensetzung der genossenen Nahrung und der Ausleerungen bestimmt, um dadurch genauere Grundlagen zur Erkenntnifs zu gewinnen, in welchem Verhältnifs die Bestandtheile der Nahrung und der verschiedenen Excretionen und Secretionen stehen. Wir können aus dieser ausgedehnten Untersuchung nur die hauptsächlichsten Zahlenresultate und die Schlufsfolgerungen mittheilen, zu welchen Barral gelangt. Jede Versuchsreihe umfafste fünf Tage; die 1.) und die 2.) stellte Barral an sich selbst (29 Jahre alt, 47,5 Kilogr. schwer) im Winter und im Sommer an; die 3.) an einem Knaben (6 Jahre 6 Wochen alt, 15 Kilogr. schwer); die 4.) an einem Manne (59 Jahre alt, 58,7 Kilogr. schwer); die 5.) an einem unverheiratheten Frauenzimmer (32 Jahre alt, 61,2 Kilogr. schwer). — Er fand (alle Gewichte sind in Grammen ausgedrückt) im Mittel für Einen Tag, wenn A die Menge Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff oder Sauerstoff in der genossenen Nahrung, B die in dem Harn, C die in den Fäces, D die durch Perspiration entleerte bedeutet:

	Kohlenstoff				Stickstoff				Wasserstoff				Sauerstoff			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
1)	366,2	15,2	15,3	335,7	28,0	10,9	2,8	14,3	57,3	3,0	2,4	51,9	265,7	8,0	8,9	248,8
2)	264,9	13,7	8,9	242,3	21,2	9,8	1,3	10,1	42,8	2,8	1,3	38,7	191,4	7,2	5,6	178,6
3)	154,3	4,4	9,7	140,2	7,9	3,1	1,8	3,0	23,8	0,9	1,5	21,4	129,8	2,3	5,7	121,8
4)	331,8	21,2	13,6	296,8	27,3	15,2	2,5	9,6	49,3	4,3	2,1	42,9	265,1	11,2	8,1	245,8
5)	292,8	14,0	4,2	274,6	22,4	10,0	0,8	11,6	45,1	2,8	0,6	41,7	213,2	7,8	2,0	203,4

(1) Ann. ch. phys. [3] XXV, 129; J. pr. Chem. XLVIII, 257. Die Schlufsfolgerungen auch Compt. rend. XXVII, 361; Pharm. Centr. 1848, 920.

Statik des menschlichen Körpers.

Das Verhältnifs zwischen dem, was der Körper aufnimmt, und dem, was aus ihm austritt, fand Barral:

	Aufgenommen :		Ausgetreten :			
	Nahrung	Sauerstoff	Als Wasser durch Verdunstung	als Kohlensäure	in den Ausleerungen	auf andre Weise
1)	2755,0(1998,6)	1061,5	1287,8	1230,9	1265,0(1177,8)	32,8
2)	2386,0(1842,4)	777,3	1141,6	888,4	1099,4(1032,9)	33,9
3)	1396,2(1069,1)	423,4	694,7	514,0	604,6(567,2)	6,3
4)	2710,7(2002,0)	889,1	522,6	1088,3	1962,8(1865,7)	26,1
5)	2339,6(1737,4)	886,7	998,7	1006,9	1191,6(1138,2)	29,1

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten das Wasser in der Nahrung und in den Ausleerungen; der Wassergehalt der Nahrung ist durchschnittlich etwa $\frac{3}{4}$ derselben. — So berechnet, dafs die Summen des Aufgenommenen und des Ausgetretenen = 100 gesetzt werden, sind die obigen Resultate:

	Aufgenommen:		Ausgetreten:			
	Nahrung	Sauerstoff	als Wasser durch Verdunstung	als Kohlensäure	in den Ausleerungen	auf andere Weise
1)	72,2	27,8	33,8	32,3	33,2	0,7
2)	75,4	24,6	36,1	28,8	34,7	0,4
3)	76,7	23,3	38,2	28,3	33,2	0,3
4)	75,3	24,7	14,5	30,2	54,6	0,7
5)	72,5	27,5	31,0	31,3	36,9	0,8

Die Menge des jeden Tag im Athmungsprocefs verbrauchten Kohlenstoffs fand Barral (indirect) im Allgemeinen eben so grofs, als sie durch Andral und Gavarret (1) ermittelt worden war; den von Letztern angezeigten Ursachen der Schwankungen in der verbrauchten Menge Kohlenstoff ist noch eine neue hinzuzufügen, insofern im Winter um etwa $\frac{1}{5}$ mehr Kohlenstoff verbraucht wird als im Sommer. Die Menge des Stickstoffs in der Nahrung ist gröfser als die in den Ausleerungen, so dafs ein Theil des Stickstoffs durch den Athmungsprocefs ausgeschieden werden mufs; dieser Theil beträgt $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ des in der Nahrung enthaltenen Stickstoffs, aber nur $\frac{1}{100}$ der

(1) Ann. ch. phys. [3] VIII, 129.

Statik des menschlichen Körpers.

bei dem Athmen gebildeten Kohlensäure; das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Stickstoff ist etwa wie 100 zu 8. In der Nahrung sind Sauerstoff und Wasserstoff nicht genau in dem Verhältnifs wie im Wasser enthalten, sondern immer etwas überschüssiger Wasserstoff, welcher bei dem Athmen theilweise zu Wasser oxydirt wird (der so oxydirte Wasserstoff ist im Mittel einem Drittheil des bei dem Athmen zu Kohlensäure werdenden Kohlenstoffs äquivalent); der andere Theil des überschüssigen Wasserstoffs geht in die Ausleerungen über, welche etwa in dem Verhältnifs 8 zu 5 mehr Wasserstoff enthalten, als die Nahrung. Der Sauerstoff, welcher nöthig ist, um den Kohlenstoff und den Wasserstoff der bei der Respiration verbraucht werdenden Nahrungsmittel zu Kohlensäure und Wasser zu oxydiren, verhält sich zu der genossenen Nahrung wie 1 zu 3. Das Wasser (sowohl das schon vorhandene als das bei dem Athmen und der Verdauung sich bildende) beträgt im Mittel 75 pC. von dem Gewicht der Nahrung, und 67 pC. von der Summe der Gewichte der Nahrung und des mit ihr sich verbindenden Sauerstoffs. Im Allgemeinen ging durch Verdunstung mehr Wasser weg als in den Ausleerungen. In drei Versuchsreihen wurde mehr Chlor in der Nahrung als in den Ausleerungen gefunden; in zwei andern sehr wenig mehr Chlor in den Ausleerungen. Die im Körper erzeugte Wärme, = 100 gesetzt, wird in folgenden Verhältnissen entzogen : durch die Verdunstung des Perspirationswassers 24,1; durch die Luft bei der Respiration 7,3; durch die Nahrung 2,2; durch die Ausleerungen 1,8; durch Strahlung und Leitung 64,6.

Statik des Thierkörpers.

Jörgensen (1) bestimmte durch etwa 4 wöchentliche Beobachtungen an einem Hammel das Verhältnifs der Bestandtheile der genossenen Nahrung und der abgesonderten Excremente (inclusive Harn). Von der Menge A genossener Bestandtheile fand sich die Menge B in den Excrementen.

(1) Aus Arch. for Pharm. og technisk Chem. I, 354 in Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 264.

Statik des Thierkörpers.

	Stickstoff.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Wasser.	Unorgan. Stoffe.
A	14,31	355,12	39,34	293,67	1394,67	66,50
B	13,27	201,40	37,76	147,26	972,22	76,34

Den Ueberschufs der entleerten über die genossenen unorganischen Stoffe erklärt Jörgensen daraus, dafs das untersuchte Futter besser von Staub gereinigt gewesen sei, als das verzehrte. Die Chlorverbindungen des Futters fanden sich fast ganz im Harn wieder; das hohe spec. Gew. des Harns lasse auf hohen Gehalt an Hippursäure schliefsen.

Lassaigne (1) fand den Stickstoffgehalt für die von einem Distelfink während 4 Tagen verzehrte Hirse (23,5 Grm.) zu 0,164 Grm., den Stickstoff in den während dieser Zeit ausgegebenen Excrementen (getrocknet 7,5 Grm.) zu 0,072 Grm.

Verdauung.

Lehmann (2) hat zahlreiche Versuche angestellt, als Beiträge zur Lösung der Fragen, welche Zahlenverhältnisse zwischen dem Verdauungsfermente, der freien Säure und dem Wasser die günstigsten sind, um die möglichst grofse Menge eines stickstoffhaltigen Nahrungsstoffs (Eiweifs, Leim u. s. w.) in sein entsprechendes Pepton umzuwandeln; ob die verschiedenen der Magensäure substituirten organischen oder unorganischen Säuren nach ihren chemischen Aequivalenten wirken, oder ob deren Wirkung durch andere Bedingungen modificirt ist; und in welchem Zahlenverhältnisse die verschiedenen eiweifsartigen oder leimartigen Stoffe unter einander hinsichtlich ihrer Löslichkeit durch Magensaft stehen. Wir können nicht versuchen, die umfassenden Versuchsreihen, welche Lehmann mit künstlichen Verdauungsmischungen von verschiedener Zusammensetzung ausgeführt hat, im Auszug zu geben, und müssen auf die Abhandlung selbst verweisen; nur einige der allgemeineren Folgerungen, welche Lehmann gezogen hat, können wir hier hervor-

(1) J. chim. méd. [3] V, 620; Pharm. Centr. 1850, 60. — (2) Berichte der Gesellschaft der Wissensch. zu Leipzig, 1849, Nr. 1; J. pr. Chem. XLVIII, 110; Pharm. Centr. 1849, 881. 897. 913.

Verdauung.

heben. — Dieselben Mengen Pepsin und Salzsäure können bei gröfserer Menge Wasser mehr Nahrungsstoff in Pepton umwandeln; bei gleicher Menge Pepsin kann durch Vermehrung des Wassers sowohl als der Salzsäure die verdauende Kraft einer Verdauungsmischung wesentlich vermehrt werden. Wenn Alkalisalze in einiger Menge dem Magensafte zugesetzt und nicht, wie bei der natürlichen Verdauung, schnell wieder entfernt werden, so wird die verdauende Kraft des Magensafts erheblich vermindert oder völlig aufgehoben. Es ist wahrscheinlich, dafs bei der Verdauung äquivalente Mengen Salzsäure und Milchsäure einander vertreten können; Essigsäure oder Phosphorsäure besitzen ein weit geringeres Verdauungsvermögen als Salzsäure oder Milchsäure.

Milchsäure im Magensaft.

Heintz (1) hat gefunden, dafs die erbrochene saure Magenflüssigkeit einer an Dyspepsie leidenden Frau Milchsäure (2) von der gewöhnlichen Modification (wie sie sich aus Zucker bildet) enthielt, und nicht solche, wie die aus Muskelfleisch dargestellte (Paramilchsäure). Das daraus dargestellte milchs. Zinkoxyd (dessen Natur durch die Analyse festgestellt wurde) enthielt 3 At. Krystallwasser.

Pancreatische Flüssigkeit.

Bernard (3) hat die pancreatische Flüssigkeit untersucht, und kommt zu dem Schlusse, dieselbe sei, ausschliefslich unter allen Eingeweideflüssigkeiten, bestimmt, die in der Nahrung enthaltenen neutralen Fette in einer eigenthümlichen Art zu modificiren oder zu verdauen, und sie so durch die Chylusgefäfse absorbirbar zu machen; die pancreatische Flüssigkeit besitze auch aufserhalb des Thierkörpers die Eigenschaft, mit neutralen Fetten augenblicklich und vollständig eine Emulsion zu bilden, und sie dann

(1) Jenaische Ann. f. Physiol. und Med. I, 222; Pharm. Centr. 1849, 651; Chem. Gaz. 1849, 426. — (2) Ueber diese verschiedenen Modificationen der Milchsäure vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 517 ff. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXV, 474; J. pharm. [3] XV, 336; J. pr. Chem. XLVIII, 102; im Ausz. Compt. rend. XXVIII, 249; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 322.

Pancreatische Flüssigkeit.

in fette Säuren und Glycerin zu zerlegen. Magendie, Milne-Edwards und Dumas (1) haben Bernard's Resultate bestätigt gefunden. — Frerichs (2) bestreitet diese Ansicht über die Wirkung der pancreatischen Flüssigkeit. Die vom Esel fand er klar und farblos, vom spec. Gew. 1,0082, in der Siedehitze sich kaum wahrnehmbar trübend (nach Bernard ist dies eine Eigenschaft der abnormen, krankhaften Flüssigkeit); er glaubt nicht, ein krankhaftes Secret untersucht zu haben; er fand in 1000 Theilen Flüssigkeit 986,40 Wasser und 13,60 feste Bestandtheile, in den letztern 0,26 Fett, 0,15 Alkoholextract, 3,09 Wasserextract und caseïnartige Materie, 8,90 Chlornatrium, dreibasisch-phosphors. Natron und schwefels. Alkalien, 1,20 kohlens. und phosphors. Kalk und Magnesia. Pancreatische Flüssigkeit vom Hund verhielt sich im Wesentlichen eben so; sie enthielt in 1000 Theilen 16,2 feste Bestandtheile, und liefs in der Siedehitze etwas Albumin fallen (enthielt indefs auch einige Blutspuren). Frerichs glaubt, die pancreatische Flüssigkeit habe zum Zweck, die Umwandlung der stärkmehlartigen Nahrungsstoffe in Zucker innerhalb des Darmkanals zu bewerkstelligen, die Zersetzung der Galle zu unlöslichen Producten zu befördern, und in Verbindung mit der Galle und dem Darmsaft die feine Vertheilung der neutralen Fette zu vermitteln. Pancreatische Flüssigkeit bildet mit Olivenöl bald eine Emulsion, aber Blutserum, Galle und Speichel zeigten dieselbe Wirkung fast in demselben Grade.

Darmsaft.

Frerichs hat auch den Darmsaft untersucht. Er fand ihn glasartig durchsichtig, farblos, zähe, in Wasser sich schwierig vertheilend und nur zum geringeren Theile löslich; das Filtrat wurde in der Hitze nur schwach opalisirend. In 1000 Theilen Darmsaft aus dem Colon von

(1) Compt. rend. XXVIII, 283; Instit. 1849, 65. — (2) Nachr. der Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, Juli 1849; R. Wagner's Handwörterbuch d. Physiol. III, Abth. 1, 842 ff.; Instit. 1849, 309.

Katzen und Hunden fand er 950,55 Wasser und 24,45 feste Bestandtheile; in letztern 8,70 unlöslichen Schleimstoff mit Zellenkernen und Zellen, 5,40 löslichen Schleimstoff und extractive Materie, 1,95 Fett, 8,40 Chlornatrium, phosphors. und schwefels. Alkali und phosphors. Erden. Im Dünndarm betrug bei übrigens gleichem Verhalten die Menge der festen Bestandtheile 26,5 in 1000 Theilen.

Ernährung.

Henneberg (1) hat Beobachtungen an Hämmeln darüber angestellt, in welcher Beziehung der Stickstoffgehalt verschiedener Futterarten (vergl. bei Agriculturchemie) zu ihrem Nahrungswerth steht. Er kommt zu der Schlufsfolgerung, dafs bei Nahrungsmitteln, die nach ihrer chemischen Zusammensetzung einer und derselben Gruppe angehören, der Nahrungswerth dem Stickstoffgehalt proportionirt ist (als solche Gruppen betrachtet er : Heu der Gräser; Heu und Stroh der Leguminosen; Stroh der Cerealien; Wurzelgewächse; Körner); dafs aber zwischen Nahrungsmitteln, welche verschiedenen Gruppen angehören, diese Proportionalität nicht stattfinde. — Lassaigne (2) hat sich dafür ausgesprochen, dafs man bei Ersetzung einer Art von Futter durch eine andere mehr Rücksicht auf die Resultate der chemischen Analyse nehmen solle, in der Art, dafs in den sich ersetzen sollenden Quantitäten gleichviel Stickstoff enthalten sei.

Chylus. Blut.

Millon (3) fand in dem arteriellen Blute eines mit Milch genährten Hundes Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältnifs, wie im Albumin, aber viel mehr Sauerstoff; der Chylus enthielt 3 mal weniger organische Substanz von vollkommen entsprechender Zusammensetzung. Dieselbe Uebereinstimmung in der Zusammensetzung ergab sich für die organische Substanz in dem arteriellen Blut und dem Chylus eines mit sehr fetter Nahrung gefütterten Hundes;

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 386; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 360. — (2) J. chim. méd. [3] V, 424; Pharm. Centr. 1849, 647. — (3) Compt. rend. XXIX, 817; J. pr. Chem. L, 30; Pharm. Centr. 1850, 218.

Chylus. Blut.

auch hierin fand er Kohlenstoff und Stickstoff in dem Verhältnifs wie im Albumin, aber überschüssigen Wasserstoff. Ein vorzugsweiser Gehalt an Fett in dem Chylus war nicht wahrzunehmen.

Weiss (1) will die Blutmenge in dem Körper eines Thiers auf die Art ermitteln, dafs er zuerst den Eisengehalt einer gewogenen Menge abgelassenen Blutes desselben bestimmt, und dann das ganze Thier einäschert und aus dem Eisengehalt der Asche auf die Blutmenge schliefst. — Aus Beobachtungen an Hornvieh in den Schlachthäusern zu Paris schliefst Vanner (2), dafs die Blutmenge ziemlich constant 5 pC. von dem Gewicht des lebenden Thieres sei; er giebt weiter an, bei der Cholera gehe eine ansehnliche Menge Serum des Bluts in die Ausleerungen über, und das zurückbleibende Blut werde immer weniger fähig zu circuliren.

G. Reich (3) giebt an, gefunden zu haben, dafs das venöse Blut Phosphor (im Fett der Blutkügelchen aufgelöst) und keine phosphors. Salze enthalte, das arterielle Blut hingegen phosphors. Salze. (Vergl. die Ansicht von Owen Rees, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 865). — Marchal (4) behauptet, das Blut enthalte mehr Fibrin, wenn es bei 55 bis 60° geronnen wäre, als wenn dies in der Kälte stattgefunden habe; über 70° coagulirt enthalte es weniger Fibrin.

Chatin und Sandras (5) haben ein weifsliches Blut untersucht; es gab auf 200 Grm. Serum einen 60 Grm. wiegenden Blutkuchen; in dem ersteren waren 6 pC. fette Substanz suspendirt, in welcher sie 0,07 pC. des von F. Boudet (6) als *Serolin* bezeichneten Körpers, 1,23 Chole-

(1) Aus den Mittheil. von Freunden der Naturwissensch. zu Wien, III, in J. pr. Chem. XLVI, 507. — (2) Compt. rend. XXVIII, 649; Pharm. Centr. 1849, 543. — (3) Arch.Pharm. [2] LVII, 12. — (4) Compt. rend. XXIX, 212; J. pharm. [3] XVI, 221 (am letztern Ort mit kritischen Bemerkungen Bernard's). — (5) J. chim. méd. [3] V, 305; J. pr. Chem. XLVII, 427. — (6) Ann. ch. phys. [2] LII, 337; Berzelius' Jahresber. XIV, 372.

Blut.

sterin, 66,50 Oleïn und 32,20 Margarin gefunden zu haben glauben.

Garrod (1) hat folgende Resultate über die Veränderung des Bluts bei Krankheiten mitgetheilt. Bei Gicht enthalte das Blut Harnsäure in der Form von harns. Natron, welches sich krystallisirt darstellen lasse (1000 Serum sollen in verschiedenen Fällen 0,025 bis 0,175 Harnsäure gegeben haben); unmittelbar vor dem Gichtanfall sei die Harnsäure im Urin vermindert; bei chronischer Gicht mit Ablagerungen sei Harnsäure im Blut fortwährend vorhanden, im Harn hingegen — sowohl an und für sich, als besonders im Verhältnifs zu den andern organischen Stoffen des Harns — nur in sehr geringer Menge; bei Gicht enthalte das Blut bisweilen etwas Harnstoff, während im Urin kein Albumin vorhanden sei. Bei Rheumatismus enthalte das Blut nicht mehr Harnsäure, als sonst bei Schwankungen der Gesundheit, und in 1000 Grm. Serum sei kein Harnstoff nachweisbar. In Beziehung auf das Blut bei Bright'scher Krankheit und Albuminurie nach Scharlach : bei Albuminurie sei stets Harnsäure im Blut vorhanden, jedoch in sehr variirender Menge, die bei bedeutender Affection der Nieren so grofs sein könne wie bei Gicht, aber auch aufserdem meist gröfser sei, als im gewöhnlichen Blut; Harnstoff finde sich im Blut dieser Kranken, aber die Menge desselben stehe in keinem bestimmbaren Verhältnifs zu der der Harnsäure.

Untersuchungen über die Zusammensetzung des Bluts vor und nach der Aetherisation (als deren allgemeines Resultat er Vermehrung des Wassers und Verminderung der Blutkörperchen fand) und bei verschiedenen Krankheiten hat Gorup-Besanez (2) mitgetheilt.

Verdeil und Dollfus (3) haben in dem Ochsenblut Hippursäure gefunden.

(1) Aus Transact. med. chir. XXXI, 83 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXII, 4. — (2) Griesinger's Archiv f. physiol. Heilk. VIII. Jahrg., 514. — (3) Compt. rend. XXIX, 789; Instit. 1849, 410; Arch. ph. nat. XIII, 60. Die als Beweis erst später (1850; Compt. rend. XXX, 657;

Fleischflüssigkeit.

Coaguliren des Eiweifses mit Schwefelsäure versetzt destillirt wird, ein Destillat giebt, welches flüchtige Säuren enthält. Aus Mangel an Material konnte er nicht ganz reine Resultate erhalten, aber er betrachtet es doch als aus seinen Versuchen hervorgehend, dafs die Fleischflüssigkeit des Menschen sowohl als der Säugethiere flüchtige Säuren enthält, welche theils der Familie der flüchtigen Fettsäuren angehören (z. B. Buttersäure), theils Essigsäure und wahrscheinlich auch Ameisensäure sind.

Fleischasche.

F. Keller (1) hat die Asche der Fleischbrühe und des ausgekochten Fleisches untersucht (die Methode vergl. in dem Bericht über analytische Chemie). 10 Pfund Fleisch gaben eine Fleischbrühe mit 35,28 Grm. Asche und einen ausgekochten Rückstand mit 7,64 Grm. Asche, so dafs von der gesammten Fleischasche (42,92 Grm.) 82,2 pC. auf die Brühe und 17,8 pC. auf den Rückstand kommen.

	Asche der Fleischbrühe, in Wasser		Asche des Rückstands, in Wasser		Asche des Fleisches,	
	löslich	unlöslich	löslich	unlöslich	in d. Brühe	im Rückstand
PO_5	23,55	2,72	5,92	32,48	21,59	6,83
{Cl	8,25	0,38	—	—	7,09	—
{K	8,98	0,42	—	—	7,72	—
{SO_3	3,21	0,38	—	—	2,95	—
{KO	8,78	0,45	—	—	3,47	—
KO	34,18	4,69	6,76	20,13	31,95	4,78
PO_5 {2 CaO	—	3,06	0,29	9,05	2,51	1,66
PO_5 {2 MgO	—	5,76	0,57	16,26	4,78	2,99
PO_5 {2 Fe_2O_3	—	0,57	0,05	7,97	0,46	1,42
Summe	81,95	18,43	13,59	85,89	82,47	17,68
	100,38		99,48		100,15	

Keller zieht aus diesen Analysen folgende Schlufsfolgerungen. Aus dem Fleische lassen sich durch Kochen mit Wasser nahezu ⅘ der darin enthaltenen Salze ausziehen. Ein Theil der im Fleische enthaltenen phosphors. Erden, selbst Eisenoxyd, geht durch Vermittlung der phosphors. Alkalien in die Fleischbrühe über. Selbst stark ausgekochtes Fleisch ist noch immer reich an phosphors. Alkali,

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 91; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 581.

wenn auch die phosphors. Erden vorherrschen. Die phosphors. Salze des Fleisches enthalten sämmtlich auf 1 Aeq. Phosphorsäure 2 Aeq. fixer Basis; die Asche der Fleischbrühe gab zwar eine gewisse Menge dreibasischen Salzes, dagegen gab der Rückstand bei dem Einäschern auch eine entsprechende Menge von metaphosphors. Alkali, so dafs bei dem Einäschern des ganzen Fleisches nur pyrophosphors. Salze erhalten werden. Keller ist der Ansicht, der Ueberschufs an Kali in der Asche der Fleischbrühe sei ursprünglich als kohlens. Kali vorhanden gewesen, der Ueberschufs an Phosphorsäure in der Asche des Rückstands sei aus den Geweben bei dem Verbrennen entstanden.

Fleischasche.

H. Rose (1) theilte eine nach seiner Methode (2) durch R. Weber ausgeführte Analyse der Asche von Pferdefleisch mit. Es wurden die, durch Einspritzen von Blut befreiten, Muskeln des Vorderarms eines mageren Pferdes angewendet. Der wässrige Auszug des verkohlten Fleisches hinterliefs 3,090 Grm. von der procentischen Zusammensetzung A; der salzs. Auszug hinterliefs 1,262 Grm. von der Zusammensetzung B; die mit Wasser und Salzsäure erschöpfte Kohle gab 2,866 Grm. Asche von der Zusammensetzung C; die Zusammensetzung der ganzen Asche berechnet sich hieraus wie unter D angegeben ist.

	A	B	C	D
Chlornatrium . . .	3,43	—	—	1,47
Kali	48,19	26,47	36,64	39,95
Natron	5,18	4,36	4,71	4,86
Kalk	—	6,02	1,88	1,80
Magnesia . . .	—	12,20	4,36	3,88
Eisenoxyd . . .	—	3,96	0,76	1,00
Phosphorsäure . .	41,68	46,99	51,65	46,74
Schwefelsäure . . .	0,71	—	—	0,30

(1) Pogg. Ann. LXXVI, 372; Pharm. Centr. 1849, 424; J. pr. Chem. XLVIII, 51; Phil. Mag. [3] XXXV, 271. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 977; vergl. den Bericht über analytische Chemie in diesem Jahresbericht.

Arterienhäute.

M. S. Schultze (1) untersuchte die Arterienhäute vom Ochsen. Er fand in 100 Theilen der frischen Ringfasern :

<table>
<tr><th></th><th colspan="3">Carotis</th><th colspan="2">Aorta thorac.</th></tr>
<tr><td>Wasser</td><td>69,3</td><td>71,4</td><td>72,9</td><td>67,8</td><td>73,3</td></tr>
<tr><td>Feste Bestandtheile</td><td>30,7</td><td>28,6</td><td>27,1</td><td>32,2</td><td>26,7</td></tr>
</table>

und in 100 der festen Bestandtheile :

<table>
<tr><td>In Wasser unlösliche Faserbestandtheile</td><td>60,7</td><td rowspan="2">60,5</td><td rowspan="2">63,2</td><td rowspan="2">76,9</td><td rowspan="2">82,6</td></tr>
<tr><td>In Wasser unlösliche Salze</td><td>1,1</td></tr>
<tr><td>Caseïn</td><td>21,0</td><td rowspan="4">39,5</td><td rowspan="4">36,8</td><td rowspan="4">23,1</td><td>7,2</td></tr>
<tr><td>Albumin</td><td>7,4</td><td rowspan="3">10,2</td></tr>
<tr><td>Extractivstoffe</td><td>7,4</td></tr>
<tr><td>In Wasser lösliche Salze</td><td>2,4</td></tr>
</table>

Die in Wasser unlöslichen Bestandtheile der contractilen Fasern der Arterien enthalten nach ihm eine s. g. Proteïnsubstanz; von dem Leim des elastischen Gewebes vermuthet er, dafs er sich dem Glutin anschliefse, vielleicht mit demselben ganz identisch sei.

Knochen.

Heintz (2) hat die Zusammensetzung der Knochen aufs Neue untersucht. Seine Untersuchung bestätigt, dafs die Knochen der Wirbelthiere eine geringe Menge Fluorcalcium enthalten; sie zeigt, dafs die eigentliche Knochenmasse, welche vermöge ihrer Unlöslichkeit den Knochen ihre Festigkeit giebt, von Chlorverbindungen, von schwefels. Salzen und von Eisen gänzlich frei ist, und dafs, wo diese letztern Substanzen in den Knochen gefunden wurden, die die Knochen durchtränkende Flüssigkeit nicht vollständig entfernt worden war. Heintz fand, dafs die feuerbeständigen Basen in den Knochen hinreichen, um die darin enthaltenen Säuren vollständig zu sättigen, so dafs sowohl die darin enthaltene phosphors. Magnesia als der phosphors. Kalk der Formel $3 RO, PO_5$ gemäfs zusammengesetzt anzunehmen ist (Berzelius hatte das darin enthaltene Kalksalz als $8 CaO, 3 PO_5$ betrachtet, mehrere andere Chemiker indefs schon dieser Annahme wider-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 277; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 154. — (2) Pogg. Ann. LXXVII, 267; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 310; Berl. Acad. Ber. 1849, 50; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 264; J. pr. Chem. XLVIII, 24; Instit. 1849, 244; J. pharm. [3] XVI, 226.

sprochen). Heintz fand I) in dem compactesten Theile vom *Femur* eines Ochsen, II) im festen Theil des *Femur* eines Hammels, III) und IV) in dem mittleren festeren Theile des Oberschenkelknochens einer an *Typhus abdominalis* gestorbenen Frau (die Knochensubstanz war bei 150° getrocknet; die drei ersten Analysen wurden mit verkohlter, die letzte mit unverkohlter Knochensubstanz ausgeführt) :

Knochen.

	I.	II.	III.	IV.
Kalkerde . .	37,46	40,00	37,89	37,51
Magnesia . .	0,97	0,74	0,57	0,56
Phosphorsäure .	27,89	29,64	28,27	28,00
Kohlensäure . .	3,10	3,08	2,80	2,81
Verlust (organische Substanz, Fluor, Wasser)	30,58	26,54	30,47	31,12

Wenn man die Kohlensäure als an Kalk gebunden annimmt, die Magnesia als 3 MgO, PO_5, den phosphors. Kalk als 3 CaO, PO_5, so ist die gefundene Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlens. Kalk . .	7,07	7,00	6,36	6,39
Phosphors. Magnesia (3MgO, PO_5)	2,09	1,59	1,23	1,21
Phosphors. Kalk (3 CaO, PO_5)	58,30	62,70	60,13	59,67
Kalk	1,96	2,17	1,81	1,62
Organische Substanz u. s. w.	30,58	26,54	30,47	31,11

Nimmt man den überschüssig gefundenen Kalk als Fluorcalcium in Rechnung, so ergiebt sich die procentische Zusammensetzung des feuerbeständigen Theils der Knochen :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlens. Kalk . .	10,07	9,42	9,06	9,19
Phosphors. Magnesia (3MgO, PO_5)	2,98	2,15	1,75	1,74
Phosphors. Kalk (3CaO, PO_5)	83,07	84,39	85,62	85,83
Fluorcalcium . .	3,88	4,05	3,57	3,24

Durch directe Bestimmung des Fluorgehalts fand Heintz in dem erwähnten Menschenknochen (bei 150° getrocknet) 2,05, in dem feuerbeständigen Theil desselben also 2,97 pC. Fluorcalcium.

Erweichter Kinderschädel.

Schlofsberger (1) hat Untersuchungen über den erweichten Kinderschädel mitgetheilt. In verschiedenen

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 14; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 497.

Erweichter Kinderschädel.

(durch verschiedene Buchstaben unterschiedenen) Fällen fand er, wie unten angeben (A_1 anomal dünne Stellen des *Os parietale*, A_2 spongiöse Theile des Scheitelbeins; B Hinterhauptsbein; C Scheitelbein und Hinterhauptsbein; D Scheitelbein eines von der Schädelerweichung geheilten Kindes; E Scheitelbein; die Knochen waren einer mäfsigen Maceration unterworfen gewesen). In normalen gesunden Schädelknochen von 1 bis 38 Tage alten Kindern fand Schlofsberger 61 bis 66 unorganische Materie auf 39 bis 34 organische (in Einem Fall in nicht macerirten, mit Blut überfüllten 55 bis 60 auf 45 bis 40), in einer vollständigeren Analyse des *Os occipitis* die unter F angegebene Zusammensetzung. Er theilt weiter noch die Analyse des Hinterhauptsbeins von dem eindrückbaren Schädel eines 14tägigen Kindes mit (G).

<table>
<tr><th></th><th>A_1</th><th>A_2</th><th>B</th><th>C</th><th>D</th><th>E</th><th>F</th><th>G</th></tr>
<tr><td>Organisches</td><td>48,5</td><td>71,8</td><td>47,7</td><td>48,1</td><td>41,2</td><td>59,6</td><td>61,2</td><td>44,8</td></tr>
<tr><td>Unorganisches</td><td>51,5</td><td>28,2</td><td>52,3</td><td>51,9</td><td>58,8</td><td>40,4</td><td>38,8</td><td>55,2</td></tr>
<tr><td>Zusammensetzung des letzteren :</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>Knorpel und Gefäfse</td><td>47,6</td><td rowspan="2">71,8</td><td rowspan="2">47,7</td><td>46,6</td><td>40,2</td><td>57,6</td><td>36,9</td><td rowspan="2">44,7</td></tr>
<tr><td>Fett</td><td>0,9</td><td>1,5</td><td>1,0</td><td>2,0</td><td>2,0</td></tr>
<tr><td>Phosphors. Kalk</td><td rowspan="2">45,5</td><td rowspan="2">22,9</td><td rowspan="2">43,0</td><td rowspan="2">46,2</td><td rowspan="2">54,2</td><td rowspan="2">85,6</td><td rowspan="2">55,9</td><td>49,1</td></tr>
<tr><td>„ Magnesia</td><td>0,9</td></tr>
<tr><td>Kohlens. Kalk</td><td>4,3</td><td>1,8</td><td>6,4</td><td>5,7</td><td>4,6</td><td>3,1</td><td>5,5</td><td>6,9</td></tr>
<tr><td>Lösliche Salze</td><td>—</td><td>1,0</td><td rowspan="2">2,9</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>Spur</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Verlust</td><td>1,7</td><td>2,4</td><td>—</td><td>—</td><td>1,7</td><td>—</td><td>—</td></tr>
</table>

Hinsichtlich Schlofsberger's Vergleichungen und Betrachtungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Ochsengalle.

Strecker (1) hat eine Zusammenstellung seiner und Mulder's Resultate und Ansichten über die Bestandtheile der Ochsengalle und aus ihnen sich ableitende Substanzen mitgetheilt, und durch eine Kritik der Mulder'schen Angaben wie durch einige neuere Versuche dargethan, dafs die von ihm dafür gegebenen Formeln vorzuziehen, die von Mulder dafür aufgestellten aber unzulässig sind. Eine

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 149; theilweise und im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 660. 673; Chem. Gaz. 1849, 427; J. pharm. [3] XVI, 450.

Zusammenstellung der Resultate und Ansichten beider Chemiker wurde schon im vorigen Jahresbericht (1) gegeben; wir können hier auf diese verweisen und heben nur noch die neueren Versuchsresultate von Strecker hervor.

Ochsengalle.

Dyslysin (2) suchte er nochmals, durch wiederholtes Auflösen in Aether und Fällen durch absoluten Alkohol, möglichst rein zu erhalten; es war jetzt heller, aber immer noch schmutzig grau. Bei 120° getrocknet ergab es :

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
Gefunden (Strecker)	77,3	9,7	
$C_{48}H_{36}O_6$ (Strecker)	77,4	9,7	12,9
$C_{100}H_{72}O_{18}$ (Mulder)	77,1	9,4	13,5

Für *Cholalsäure* (3) hatte Mulder, ohne auf die Zusammensetzung ihrer Salze Rücksicht zu nehmen, die Formel $C_{100}H_{81}O_{21}$ angenommen; Strecker hatte ihre Zusammensetzung zu $C_{48}H_{40}O_{10}$ bestimmt. Der letztere hat jetzt cholals. Kali unter Umständen dargestellt, wo es nicht wohl einen Ueberschufs an Basis enthalten konnte; er löste krystallisirtes cholals. Kali (welches schwach alkalisch reagirte) in absolutem Alkohol, setzte Cholalsäure bis zu deutlich saurer Reaction zu, fällte das Salz durch Aether und wusch es mit einer Mischung von Alkohol und Aether. Das bei 100° getrocknete Salz verlor bei 140° nicht an Gewicht; die Zusammensetzung fand Strecker wie früher.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Kali.
Gefunden (Strecker)	64,7 u. 64,6	8,7 u. 8,8		10,4
$C_{48}H_{39}O_9$, KO (Strecker)	64,6	8,7	16,1	10,6
$C_{100}H_{79}O_{19}$, 2 KO (Mulder)	64,9	8,5	16,4	10,2

Die Cholalsäure enthält also 48 At. Kohlenstoff, und damit sind auch die Formeln der Choloïdinsäure, des Dyslysins, der Cholsäure und der Choleïnsäure festgestellt.

Buchner d. j. (4) hat hinsichtlich der freiwilligen Zersetzung der Ochsengalle mitgetheilt, dafs in dem ersten

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 896 ff. — (2) Vergl. daselbst, 909. — (3) Vergl. daselbst, 904. — (4) Repert. Pharm. [3] II, 289; Anzeigen d. bair. Acad. Nr. 232; J. pr. Chem. XLVI, 147; Pharm. Centr. 1849, 170; Chem. Gaz. 1849, 189; J. pharm. [3] XV, 401.

Ochsengalle. (in 4 bis 6 Wochen vollendeten) Stadium der (durch die Zersetzung des Gallenblasenschleims eingeleiteten) Fäulnifs als Hauptproducte Ammoniak und Taurin (in deren Mischung der ganze Stickstoff- und Schwefelgehalt der Galle eingetreten ist) und eine harzartige, stickstoff- und schwefelfreie Säure (Choloïdinsäure oder Cholalsäure) auftreten. Er empfiehlt, das Taurin durch Faulenlassen der Galle darzustellen. — In einem spätern Stadium verschwindet das Taurin, und es bildet sich zuerst eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels, dann Schwefelsäure. Nach 6 monatlicher Fäulnifs findet sich in der Flüssigkeit schwefels. Natron (welches in der frischen Galle nicht gefunden wurde); die Mutterlauge von den Krystallen dieses Salzes entwickelt auf Zusatz einer stärkeren Säure viel schweflige Säure. In gefaulter Galle ist nicht nur Essigsäure, sondern auch andre analoge Säuren, namentlich Valeriansäure, enthalten.

Van Heijningen und Scharlée (1) bestimmten für die bei 120° getrocknete Ochsengalle den Gehalt an Schleim (dem in 32grädigem Weingeist Unlöslichen), an darin enthaltener Schwefelsäure, und (durch Verbrennen mit Aetznatron und salpeters. Kali) den Schwefelgehalt im Ganzen. Verschiedene Proben Galle ergaben im Mittel an Procenten :

	Schleim.	Schwefelsäure.	Schwefel
1)	5,62	0,32	3,37
2)	4,71	0,37	2,86

H. Rose (2) theilte eine nach seiner Methode (3) von Weidenbusch ausgeführte Analyse der Asche der Ochsengalle mit. Der wässrige Auszug der verkohlten Galle hinterliefs 16,018 Grm. Rückstand von der procentischen Zusammensetzung A; der salzs. Auszug hinterliefs 0,869 Grm. Rückstand von der Zusammensetzung B; die mit Wasser und Salzsäure ausgezogene Kohle gab 0,744 Grm. Asche

(1) In der S. 540 angef. Abhandlung. — (2) Pogg. Ann. LXXVI, 386; Pharm. Centr. 1849, 435; J. pr. Chem. XLVIII, 57; Phil. Mag. [3] XXXV, 278. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 977; vergl. den Bericht über analytische Chemie in diesem Jahresbericht.

Ochsengalle.

von der Zusammensetzung C. Es berechnet sich hieraus die Zusammensetzung der ganzen Asche wie unter D angegeben ist. Rose bemerkt noch, dafs in C und D die Menge der Schwefelsäure zu gering ist, weil nicht aller vorhandene Schwefel durch Salpetersäure oxydirt wurde.

	A	B	C	D
Chlornatrium .	28,77	—	—	27,70
Kali . .	4,51	3,70	6,71	4,80
Natron . .	35,79	11,50	40,49	36,73
Kalk . .	—	27,00	2,45	1,43
Magnesia .	—	7,41	4,01	0,53
Eisenoxyd .	—	4,21	0,80	0,23
Manganoxydoxydul	—	2,11	—	10,12
Phosphorsäure .	8,55	41,63	3,89	0,45
Schwefelsäure .	4,81	—	41,63	6,39
Kohlensäure .	11,70	—	—	11,26
Kieselerde .	0,26	2,41	—	0,36

Schweinegalle.

Als den Hauptbestandtheil der Schweinegalle hatten Gundelach und Strecker (1) das Alkalisalz einer stickstoffhaltigen aber schwefelfreien Säure, der *Hyocholinsäure*, kennen gelehrt, und für diese Säure die Zusammensetzung $C_{54}H_{43}NO_{10}$, für ihre Salze RO, $C_{54}H_{42}NO_{10}$ ermittelt. Für den ganzen in Alkohol löslichen und in Aether unlöslichen Theil der Schweinegalle hatten sie eine etwas andere Zusammensetzung und einen Schwefelgehalt von 0,47 pC. gefunden. Strecker hatte später ausgesprochen (2), Letzteres möge darauf beruhen, dafs die Schweinegalle eine geringe Menge eines Bestandtheils enthalte, welcher der Choleïnsäure der Ochsengalle entspreche; er hatte Versuche mitgetheilt (3), wonach durch Zersetzung der Schweinegalle ein in Wasser löslicher, schwefelhaltiger Körper, vermuthlich Taurin, erhalten wurde. Er hatte die Beziehungen der Hyocholinsäure zu dem einen Bestandtheil der Ochsengalle, der Cholsäure, hervorgehoben (4), sofern aus der Cholsäure durch Austreten

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 913. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXV, 36; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 917. — (3) Liebig, Poggendorff und Wöhler's Handwörterb. d. Chemie III, 250; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 917. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXV, 37; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 916.

Schweinegalle.

der Elemente des Wassers eine Säure, Cholonsäure, entsteht, welche der Hyocholinsäure analog und in ihrer Zusammensetzung um einen Mindergehalt von C_2H_2 von dieser letztern verschieden ist; er hatte gefunden (1), daſs die Hyocholinsäure durch Kochen mit Säuren oder Alkalien in eine stickstofffreie Säure und Glycocoll gespalten werden kann. — An die hier hervorgehobenen früheren Resultate knüpfen sich nun Discussionen und neue Resultate, welche durch Mittheilungen von van Heijningen und Scharlée und durch neue Untersuchungen Strecker's veranlaſst wurden.

Van Heijningen und Scharlée (2) haben unter Mulder's Leitung die Schweinegalle bearbeitet. Sie fanden in verschiedenen Proben der bei 120° getrockneten Galle im Mittel in Procenten (vergl. S. 538):

	1)	2)	3)	4)	5)
Schleim	2,68	1,65			
Schwefel	1,52	1,42	0,84	0,96	1,90
Asche			10,08	10,01	

aber keine wägbare Menge Schwefelsäure. — Den in kochendem 32grädigem Weingeist löslichen Theil der Galle lösten sie, nach Verjagen des Alkohols, in warmem Wasser, und fällten die Lösung mit einfach-essigs. Bleioxyd. Die Flüssigkeit gab nach Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff bei dem Abdampfen eine unreinem s. g. Bilin ähnlich aussehende Masse. Der Bleiniederschlag wurde in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und nun mit Wasser ausgekocht; die wässrige Flüssigkeit ergab keine Krystalle von Cholsäure, sondern bei dem Abdampfen eine kleine Menge einer harzartigen Substanz von derselben Art, wie das noch bei dem Schwefelblei Zurückgebliebene; Letzteres wurde mit 32grädigem Weingeist ausgezogen. Bei langsamem Abdampfen auf dem

(1) Liebig, Poggendorff u. Wöhler's Handwörterb. d. Chemie III, 250; Jahresber. für 1847 und 1848, 916. — (2) Scheikund. Onderzoek. V, 2. Stuk, 105.

Schweinegalle.

Wasserbad sonderte sich aus der weingeistigen Lösung zuerst eine geringe Menge weifser Nadeln ab, von dem Ansehen und annähernd von dem Schwefelgehalt des Taurins, sodann ein brauner harzartiger Stoff. Aus dem letztern stellten sie unreine, schwefelhaltige Hyocholinsäure dar, für welche, ohne Rücksicht auf die Beimengung einer schwefelhaltigen Substanz, die Formel $C_{54}H_{42}NO_{11}$ (im isolirten Zustande und im Bleioxydsalz) angenommen und von Mulder der Name *Fellonsäure* gegeben wurde. Bei mehrstündigem Kochen dieser Substanz mit starker Salzsäure bildete sich eine Flüssigkeit, welche Glycocoll enthielt, und ein schwarzbrauner Rückstand, dessen in Alkohol unlöslicher Theil dieselbe Zusammensetzung habe, wie das aus alkoholischer Lösung sich absetzende Dyslysin aus Ochsengalle (in dem bei 130° getrockneten Präparat aus der s. g. Fellonsäure wurden 76,07 pC. Kohlenstoff und 9,67 pC. Wasserstoff gefunden). Den von ihm früher vertretenen Ansichten consequent erklärt Mulder die Schweinegalle für einen sich schnell zersetzenden Stoff, und die Fellonsäure oder Hyocholinsäure für ein Zersetzungsproduct derselben.

Strecker (1) hat in einer Kritik dieser Abhandlung und durch eigne neue Versuche die Irrthümer und Mifsverständnisse in der erstern berichtigt und die Resultate seiner früheren Untersuchung bestätigt und erweitert. Er hat die reine, bei 130° getrocknete Hyocholinsäure nochmals analysirt, und die Zusammensetzung wiederum der Formel $C_{54}H_{43}NO_{10}$ entsprechend gefunden (gef. 70,16 pC. Kohlenstoff und 9,51 Wasserstoff). Für die schwefelhaltige Säure der Schweinegalle, die *Hyocholeïnsäure*, (welche bei der Spaltung Taurin giebt, während die Hyocholinsäure dabei Glycocoll giebt) nimmt er an, sie enthalte $H_2S_2O_2$ mehr in ihrer Zusammensetzung, als die Hyocholinsäure

(1) In der S. 536 angeführten Abhandlung.

Schweinegalle.

(nämlich die Differenz zwischen den Formeln des Taurins und des Glycocolls), sei also $C_{54}H_{45}NO_{12}S_2$. Er zeigte, dafs die von van Heijningen und Scharlée gefundene Zusammensetzung der von ihnen analysirten Säure, sowie der Bleioxydverbindung derselben, möglichst genau mit der eines Gemenges von Hyocholinsäure und einer solchen Menge Hyocholeïnsäure übereinstimmt, wie sie dem in der analysirten Säure und in dem Bleioxydsalz gefundenen Schwefelgehalt entspricht.

Strecker fand in der Schweinegalle eine kleine Menge eines merkwürdigen Körpers, welcher in folgender Weise erhalten wurde. Frische Schweinegalle wurde mit verdünnter Salzsäure gefällt; die salzsaure Flüssigkeit wurde mit derjenigen vereinigt, welche durch Sieden des Niederschlags mit Salzsäure und Auskochen des Rückstands mit Wasser erhalten wurde. Bei dem Abdampfen dieser Flüssigkeit blieb ein dunkelgefärbter Rückstand, welcher gröfstentheils aus salzs. Glycocoll bestand; er wurde in Wasser gelöst, mit Bleioxydhydrat gekocht bis kein Ammoniak mehr wegging, aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt und im Wasserbad abgedampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol behandelt, wobei schwefels. Glycocoll mit wenig schwefels. Natron zurückblieb; die alkoholische Lösung gab auf Zusatz von Platinchlorid und Salzsäure einen hellgelben flockigen Niederschlag, welcher sich in Wasser leicht löste und aus dieser Lösung in Nadeln krystallisirte und durch Alkohol fällen liefs. Der hier mit Platinchlorid verbundene Stoff ist eine starke organische Basis. Durch Behandeln des Platindoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff, Abdampfen des Filtrats mit Schwefelsäure und Zerlegen des schwefels. Salzes mit kohlens. Baryt wurden undeutliche, vollständig verbrennende, alkalisch reagirende, auf Zusatz von Salzsäure Kohlensäure entwickelnde Krystalle erhalten. Die Salze dieser Basis sind sämmtlich löslich in Wasser, gröfstentheils in

Schweinegalle.

Alkohol. Die Basis enthält Schwefel, welcher durch Bleioxyd nicht angezeigt wird.

Strecker untersuchte noch die Zersetzungsproducte der Hyocholinsäure durch Salzsäure und durch Alkalien. Er fand, dafs bei längerem Kochen reiner Hyocholinsäure mit öfters erneuerter concentrirter Salzsäure die harzartige Masse immer weniger flüssig und nach mehrtägigem Kochen in der siedenden Flüssigkeit fest wird. Dieses, dem Dyslysin der Ochsengalle entsprechende, Product ist in Alkohol nicht mehr löslich; es wurde durch Lösen in Aether und Fällen mit Alkohol möglichst gereinigt, wodurch es wenig gefärbt erhalten wurde. Bei 120° getrocknet war es der Formel $C_{50}H_{38}O_6$ entsprechend zusammengesetzt (gefunden 77,61 pC. Kohlenstoff und 9,97 Wasserstoff, berechnet 77,72 pC. Kohlenstoff und 9,84 Wasserstoff); es steht also zu dem Dyslysin der Ochsengalle in derselben Beziehung, wie die Hyocholinsäure zur Cholonsäure, insofern es C_2H_2 mehr enthält. Die salzs. Flüssigkeit enthält Glycocoll, welches bei dem Abdampfen als braun gefärbte Krystallmasse sich absetzt und nach dem Lösen in Wasser, Behandeln der siedenden Lösung mit Bleioxydhydrat und Entfernen des Bleis aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff in reinen Krystallen erhalten werden kann; die Identität derselben mit Glycocoll wurde durch die Analyse derselben und der Kupferoxydverbindung nachgewiesen. Die Hyocholinsäure zerfällt also hierbei in den dem Dyslysin entsprechenden Körper und Glycocoll ($C_{54}H_{43}NO_{10} = C_{50}H_{38}O_6 + C_4H_5NO_4$). — Wird Hyocholinsäure in verdünnter Kalilauge gelöst und gekocht, so tritt erst bei längerem Sieden (wobei man das verdampfende Wasser zurückfliefsen läfst) Zersetzung ein; der nach 24stündigem Sieden durch Salzsäure abgeschiedene harzartige Stoff wird mit Wasser gewaschen und in Aether gelöst, aus welcher Lösung er bei langsamem freiwilligem Verdunsten in kleinen weifsen rundlichen Krystallen sich absetzt. Strecker nennt ihn (mit Beziehung

Schweinegalle.

auf die aus Cholsäure durch Alkalien entstehende Cholalsäure; vergl. S. 902 des vorigen Jahresberichts) *Hyocholalsäure*. Diese löst sich leicht in Alkohol, weniger in Aether, unbedeutend in Wasser; aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich bei dem Verdunsten als amorphe Masse, auf Wasserzusatz zu verdünnter, namentlich etwas Aether enthaltender Lösung manchmal in kleinen Krystallen (mikroscopischen sechsseitigen Tafeln) ab. Sie löst sich leicht in verdünnten Lösungen ätzender oder kohlens. Alkalien; durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Kalihydrat oder kohlens. Kali wird das Kalisalz wieder abgeschieden. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Kalk und Barytsalzen wie mit den Lösungen der meisten schweren Metalloxyde flockige Niederschläge. Das Barytsalz wurde durch Lösen in Alkohol und Abdampfen noch weiter gereinigt; es ist in Wasser schwerlöslich, die Lösung schmeckt bitter und wird durch Säuren und durch essigs. Bleioxyd gefällt.

	Kohlenstoff			Wasserstoff			Sauerstoff	Baryt
Säure (bei 120° getr.) gefund.	74,5	74,1	74,2	9,9	10,0	10,3		—
Nach $C_{50}H_{40}O_8$ berechn.		74,3			9,9		15,8	—
Barytsalz (bei 120 bis 160° getr.)	62,3	62,2	62,3	8,4	8,4	8,4		15,9
Nach BaO, $C_{50}H_{40}O_8$ berechn.		62,4			8,3		13,3	15,9
(bei 200° getr.)		63,1			8,5			15,9
Nach BaO, $C_{50}H_{39}O_7$ berechn.		63,6			8,3		11,9	16,2

Das bei 130 bis 160° getrocknete Barytsalz verliert bei 180 bis 200° noch 1 At. Wasser (gef. 1,4 und 1,8 pC., berechn. 1,8 pC.), ohne Form und Farbe zu ändern; die Hyocholalsäure in dem Salz erleidet dem Anschein nach hierbei keine Veränderung. Die Formel der wasserfreien Salze scheint hiernach RO, $C_{50}H_{39}O_7$ zu sein, und die Hyocholalsäure $C_{50}H_{40}O_8$ bei der Verbindung mit Basen 1 At. Wasser zu verlieren. Die Zersetzung der Hyocholinsäure zu Hyocholalsäure und Glycocoll ist ausgedrückt durch $C_{54}H_{43}NO_{10} + 2\,HO = C_{50}H_{40}O_8 + C_4H_5NO_4$.

Hundegalle.

Der durch Abdampfen von frischer Hundegalle erhaltene Rückstand löst sich nach Strecker gröfstentheils in Alkohol, und aus der Lösung werden durch Aether amorphe,

Hundegalle.

wenig gefärbte Flocken gefällt, die nach längerem Verweilen in der Flüssigkeit oder schneller nach dem Uebergiefsen mit frischem Aether krystallinisch werden. Der Niederschlag giebt bei der Zersetzung durch Alkalien Cholalsäure und Taurin, welchem keine Spur Glycocoll beigemengt zu sein scheint; bei 120° getrocknet hat er die Zusammensetzung des choleïns. Natrons NaO, $C_{52}H_{44}NS_2O_{13}$ (gefunden 58,2 pC. Kohlenstoff, 8,2 Wasserstoff, 5,9 Schwefel, 10,8 Asche, welche nach dem Behandeln mit Schwefelsäure 13,4 wog), nahe auch übereinstimmend mit der durch Schlieper (1) analysirten Galle von *Boa anaconda.* Die Eigenschaften der Hundegalle scheinen von der Art der Nahrung unabhängig zu sein.

Schafgalle.

Die Schafgalle giebt bei der Zersetzung durch Alkalien neben Cholalsäure Taurin und geringe Spuren von Glycocoll; sie ist stärker gefärbt als die vorhergehende, und der in ihr enthaltene Farbstoff scheint mit dem in der Ochsengalle enthaltenen identisch zu sein; sie ist ein Gemenge von viel choleïns. und wenig chols. Natron.

Fischgalle.

Strecker hat ferner die Galle verschiedener Fische untersucht, welche de Vry in Rotterdam gesammelt und im Wasserbad zur Trockne abgedampft ihm übersendet hatte. Die Gallen von der Steinbutte (*Pleuronectes maximus L., Rhombus maximus Cuv.*), dem Cabeljau (*Gadus Morrhua*), dem Hecht (*Esox lucius*) und dem Barsch (*Perca fluviatilis*) zeigten sehr ähnliche Eigenschaften. Bei Behandlung der eingetrockneten Galle mit absolutem Alkohol blieb Gallenblasenschleim und etwas Farbstoff ungelöst; aus der braunen alkoholischen Lösung wurde durch wenig Aether fast sämmtlicher Farbstoff mit einem kleinen Theile der übrigen Gallenbestandtheile, dann durch viel Aether die Hauptmasse der letztern niedergeschlagen, und die Fällung durch Aether nach dem Concentriren der Lösung wiederholt; die ätherische Flüssigkeit hinterliefs bei dem Verdampfen

(1) Ann. Ch. Pharm. LX, 109.

Fischgalle. Krystalle von Cholesterin und Oeltropfen. Der auf Zusatz von Aether erhaltene amorphe Niederschlag wurde bei ruhigem Stehen an der Luft zu einer Masse wavellitartiger Krystalle; er enthielt fast nur Choleïnsäure, den schwefelhaltigen Bestandtheil der Ochsengalle. Durch Zersetzung mit Baryt wurden daraus Cholalsäure und Taurin dargestellt, und deren Identität mit den Zersetzungsproducten der Choleïnsäure aus Ochsengalle bewiesen (neben dem Taurin schien sich auch eine geringe Menge von Glycocoll zu bilden). Dafs die untersuchte Fischgalle fast nur aus choleïns. Salzen bestand, wurde ferner durch die Analyse des Kalisalzes nachgewiesen, welches aus der (durch Alkohol und Aether von andern Beimengungen befreiten) Galle von *Pleuronectes maximus* durch Lösen in Wasser, Zusatz von concentrirter Kalilauge, Lösen des sich ausscheidenden Salzes in absolutem Alkohol, Fällen des überschüssigen Kalis mittelst Kohlensäure und des in Lösung bleibenden Kalisalzes mittelst Aether erhalten wurde; die Zusammensetzung dieses Salzes entsprach sehr nahe der des reinen choleïns. Kalis. — Strecker fand in 100 Galle, wie sie durch Auflösen in Alkohol, Fällen mit Aether und Trocknen bei 120 bis 130° erhalten war (die eingeklammerten Zahlen geben an, wie viel die Asche mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht wog), verglichen mit der Zusammensetzung von choleïns. und chols. Kali und Natron:

	Gadus Morrhua.	Pleuronectes maximus.	Esox lucius.	Perca fluviatilis.	Choleïnsaures		Cholsaures	
					Kali	Natron	Kali	Natron
Kohlenstoff	56,1	56,2	59,4		56,4	58,1	62,6	64,1
Wasserstoff	8,1	8,0	8,3		8,0	8,2	8,3	8,6
Schwefel	5,7	5,9	5,8	6,0	5,8	6,0	—	—
Asche	12,6	14,6	11,8	11,4	Basis: 8,5	5,8	9,4	6,4
	(14,5)	(17,1)	(13,9)	(14,1)	(15,7)	(13,2)	(17,3)	(14,6)

In den beiden ersten Gallen ist überwiegend choleïns. Kali enthalten, in den beiden letzten verhältnifsmäfsig mehr Natron, welches in der Galle von *Esox lucius* zum Theil mit Cholsäure verbunden ist. Strecker hebt hervor, dafs

in der Galle der Seefische, die in einem an Natron so reichen Mittel leben, sich vorzugsweise Kali findet, während in der Galle vom Ochsen, dessen Nahrung überwiegend Kali enthält, neben vielem Natron nur Spuren von Kali vorkommen.

Gänsegalle. Marsson (1) fand in der Galle mit Hafer gemästeter Gänse durchschnittlich 0,36 pC. Fett und Cholesterin, 2,56 Schleim (welcher 7,12 pC. phosphors. Kalk enthielt), 17,06 Gallenstoff und Farbstoff (in Alkohol Lösliches und in Aether Unlösliches), 80,02 Wasser. — Die mittlere Menge der in der Gallenblase einer Gans (von 16 preufs. Pfund durchschnittlich) enthaltenen Galle betrug 3 Grm.; die dunkelgrüne Galle reagirte sauer. 100 getrocknete Galle gaben 1,06 bis 2,08 Asche, die mit Säuren brauste, und Chlor, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Natron und Magnesia enthielt. In dem in Alkohol löslichen und in Aether unlöslichen, durch Blutkohle möglichst entfärbten, bei 110° getrockneten Theil der Galle fand Marsson 57,2 pC. Kohlenstoff, 8,4 Wasserstoff, 3,5 Stickstoff, 6,2 und 6,5 Schwefel, 4,8 Natron (9,6 Asche), übereinstimmend mit der von Bensch (2) gefundenen Zusammensetzung der Hühnergalle. Dieser Theil der Galle krystallisirt aus der alkoholischen Lösung nach Zusatz von Aether in mikroscopischen rhombischen Tafeln, und wird durch Chlorbaryum, Chlorcalcium und Salzsäure gefällt; Marsson vermuthet, es sei darin eine eigenthümliche schwefelhaltige Säure enthalten, für welche er die Bezeichnung *Chenocholinsäure* (χήν, χηνός, die Gans) vorschlägt.

Cholesterin. Zwenger (3) hat die Einwirkung der Phosphorsäure auf Cholesterin untersucht, und ähnliche Zersetzungsproducte erhalten, wie früher (4) durch die Einwirkung von Schwefelsäure. — Bei dem Einkochen von 1 Th. Cholesterin mit 6 bis 8 Th. concentrirter Phosphorsäure tritt, wenn die Tem-

(1) Arch. Pharm. [2] LVIII, 138; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 577; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 317. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 918. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 347; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 821. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 921.

Cholesterin. peratur auf 137° gestiegen ist, Schmelzen und zugleich Zersetzung des Cholesterins ein. Wird die Temperatur nicht höher gesteigert und das Schmelzen nicht zu lange fortgesetzt, so enthält die zersetzte Masse zwei Kohlenwasserstoffe, viel *a Cholesteron* und weniger *b Cholesteron*, nebst nur wenig eines harzartigen Körpers. — *a Cholesteron* wird aus der mit Wasser gewaschenen Masse durch wiederholtes Auskochen mit Weingeist erhalten (die bei dem ersten Auskochen erhaltene Lösung enthält gewöhnlich freie Phosphorsäure und wird zweckmäfsig bei Seite gelassen), und krystallisirt bei dem Erkalten dieser Lösung in feinen langen Nadeln, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Es bildet gerade rhombische, mit zwei Flächen zugeschärfte, farblose, glänzende Prismen, in welchen im Mittel 87,7 pC. Kohlenstoff und 12,1 Wasserstoff gefunden wurden. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Es schmilzt bei 68° zu einer nach dem Erkalten nur langsam wieder erstarrenden Flüssigkeit; bei höherer Temperatur destillirt es beinahe unverändert. Es brennt mit rufsender Flamme; durch Chlor und Salpetersäure wird es zersetzt. — Der Rückstand von der Ausziehung des *a* Cholesterons wird mit Aether ausgekocht; die ätherische Lösung scheidet bei dem Erkalten und Verdunsten als eine weifse krystallinische Masse das *b Cholesteron* ab, welches in Weingeist kaum, in Wasser gar nicht, in flüchtigen und fetten Oelen leicht löslich ist, bei etwa 175° schmilzt, und bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung überdestillirt; es brennt mit rufsender Flamme; es ergab 87,7 pC. Kohlenstoff und 12,0 Wasserstoff. — Beide Substanzen haben also ähnliche oder gleiche Zusammensetzung, wie die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cholesterin entstehenden Producte, von denen sie aber durch den Schmelzpunkt verschieden sind. — Der harzartige Körper bildet sich in gröfserer Menge bei zu starker und langer Erhitzung; er ist wahrscheinlich auch ein Kohlenwasserstoff. — Zwenger betrachtet die leichte Zer-

setzung des Cholesterins durch nicht besonders concentrirte Säuren unter Ausscheidung von Wasser als eine Stütze für die Ansicht, das Cholesterin sei das Hydrat eines Kohlenwasserstoffs, $C_{81}H_{66} + 3\ HO$.

Gallensteine.

Sthamer (1) untersuchte in derselben Art, wie Hein (2), die procentische Zusammensetzung von drei Gallensteinen; er fand :

		1)	2)	3)
Spec. Gew.		1,046	1,096	1,056
Trockenverlust		2,55	1,69	5,38
Asche		1,29	2,48	0,63
In Wasser lösliche Stoffe und Verlust		8,61	4,21	7,85
In Alkohol lösliche Stoffe	Cholesterin	75,92	83,60	66,89
	Verseifbares Fett	8,85	2,59	6,38
Rückstand	In Ammoniak löslich	0,67	0,28	1,61
	„ „ unlöslich	2,11	5,15	11,26

Die Asche von 1) enthielt phosphors. Erden mit Spuren von Eisen, kohlens. Kalk und Natronsalzen; die von 2) kohlens. Kalk; die von 3) Kalk- und Natronsalze mit Spuren von Kupfer.

Th. Anderson (3) fand, dafs Concretionen, welche ihm als »Gallensteine einer Kuh« zugekommen waren, deren Ursprung indefs sich nicht wohl verbürgen liefs, 86,6 pC. kohlens. Kalk und 13,4 animalische Substanz enthielten, und sich nach Ansehen und Structur den Perlen gleich verhielten.

Milch.

R. F. Marchand (4) hat blutige Milch einer Kuh untersucht. Wir heben die Resultate nur Einer der länger fortgesetzten Beobachtungen hervor. Die schwarzbraune, zähe Milch hatte das sp. Gew. 1,092, coagulirte bei dem Erwärmen und auf Zusatz von Weingeist wie Blut, und gab 29,24 pC. bei 120° getrockneten Rückstand, worin 1,75 Fett, 5,14 Zucker, 2,20 Caseïn, 15,00 Albumin, 0,20 Fibrin, 4,95 Hämatin und andere Substanzen gefunden wurden. Blutkörperchen liefsen sich in dieser Milch nicht erkennen.

(1) Arch. Pharm. [2] LIX, 159; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 923. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 919. — (3) Aus Monthly Journ. of med. sc. XXIX (1848) in Schmidt's Jahrbüchern d. ges. Medicin LXII, 277. — (4) J. pr. Chem. XLVII, 129; Pharm. Centr. 1849, 600.

Milch.

Gorup-Besanez (1) bestimmte die Zusammensetzung von Morgens gemolkener Ziegenmilch (A), die von Abends gemolkener (B); vor der Aetherisation (C), unmittelbar nach der Aetherisation (D), und 2 Stunden später (E). Ferner untersuchte er die Milch einer an Icterus kranken Amme (F) (in dieser Milch sei auch Gallenfarbstoff vorhanden gewesen). Er befolgte Haidlen's (2) Methode.

	A	B	C	D	E	F
Wasser	872,4	822,5	856,1	846,4	860,3	906,6
Caseïn	46,2	43,1	48,4	43,3	31,3	
Butter	37,6	93,8	60,3	73,6	69,0	90,8
Zucker und Extractivstoffe	43,8	40,5	35,1	36,7	39,4	
Salze	8,9	8,2	8,9	9,4	8,1	2,6

Milchasche.

H. Rose (3) theilte eine nach seiner Methode (4) durch R. Weber ausgeführte Analyse der Asche von nicht abgerahmter Kuhmilch mit. Der wässerige Auszug der eingedampften und verkohlten Milch hinterliefs 7,125 Grm. Rückstand von der procentischen Zusammensetzung A; der salzs. Auszug hinterliefs 6,621 Grm. von der Zusammensetzung B; die mit Wasser und Salzsäure ausgezogene Kohle gab 7,109 Grm. Asche von der Zusammensetzung C. Es berechnet sich hiernach die Zusammensetzung der ganzen Asche wie unter D angegeben ist.

	A	B	C	D
Chlorkalium	41,42	—	—	14,18
Chlornatrium	13,85	—	—	4,74
Kali	29,66	6,29	33,13	23,46
Natron	—	12,19	9,01	6,96
Kalk	—	36,70	16,58	17,34
Magnesia	—	3,26	3,40	2,20
Eisenoxyd	—	0,30	1,10	0,47
Phosphorsäure	7,25	41,26	36,60	28,04
Schwefelsäure	0,17	—	—	0,05
Kohlensäure	7,27	—	—	2,50
Kieselerde	—	—	0,18	0,06

(1) Griesinger's Archiv für physiol. Heilk. VIII. Jahrg., 717. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLV, 273. — (3) Pogg. Ann. LXXVI, 390; Pharm. Centr. 1849, 436; J. pr. Chem. XLVIII, 59; Phil. Mag. [3] XXXV, 272. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 977; vergl. den Bericht über analytische Chemie in diesem Jahresbericht.

Harn.

Bence Jones (1) fand die saure Reaction des gesunden Harns bedeutend schwankend, am stärksten vor dem Genufs von Nahrung, am schwächsten einige Zeit nach dem Essen; sie ist unabhängig von dem Gehalt des Harns an Harnsäure. Sie wird erhöht durch das Einnehmen von Weinsäure und gröfserer Mengen verdünnter Schwefelsäure; sie wird nicht constant aufgehoben durch das Einnehmen verdünnter Kalilösung, aber schnell (wie schon früher gefunden) durch weins. Kali. Der Genufs jeder Nahrung, gleichviel welcher, vergröfsert den Gehalt des Harns an Harnsäure. Der Gehalt des Harns an schwefels. Salzen wird vergröfsert durch das Einnehmen von grofsen Mengen verdünnter Schwefelsäure, von Schwefel, und besonders von schwefels. Natron und schwefels. Magnesia.

Den Harn von 3 bis 4 Wochen alten Kälbern fand Wöhler (2) stark sauer, selbst nach dem Abdampfen; derselbe enthält Harnstoff und Harnsäure anscheinend in ähnlicher Menge, wie der normale Menschenharn; concentrirt giebt er mit Salpetersäure ein Magma von salpeters. Harnstoff, und nach einiger Zeit scheidet sich eine geringe Menge eines blauen Pulvers aus, wohl desselben Körpers, welcher manchmal in blauem Menschenharn beobachtet wurde. Der Kälberharn enthält sehr viel phosphors. Magnesia, viel Chlorkalium und überhaupt Kalisalze, wenig oder keine Natronsalze; keine Hippursäure, aber Allantoïn (vergl. S. 512), während der an Hippursäure reiche Kuhharn kein Allantoïn enthält.

Bernard (3) beobachtete, dafs nach Verwundung einer gewissen Stelle des vierten Ventrikels (etwas über der Stelle, wo das achte Nervenpaar entspringt) der Harn

(1) Phil. Mag. [3] XXXIV, 311; XXXV, 152; Chem. Gaz. 1849, 248. 267; Pharm. Centr. 1849, 652; Instit. 1849, 160. — (2) In der S. 512 angeführten Abhandl. — (3) Compt. rend. XXVIII, 393; Pharm. Centr. 1849, 697; Chem. Gaz. 1849, 198.

Harn. von Kaninchen in 1 bis 2 Stunden klar und zuckerhaltig wird, und dann auch im Blute viel Zucker enthalten ist.

Ueber die Kennzeichen des Harns, welcher oxals. Kalk enthält, hat Begbie (1) Mittheilungen gemacht; Walshe (2) über das Vorkommen des oxals. Kalks im Harn bei verschiedenen Krankheiten.

Sthamer (3) hat den Harn eines an *Morbus Brightii* Leidenden, der an Lungenödem endete, untersucht. Der Harn war in den ersten Tagen der Krankheit trübe, sauer, von 1,020 spec. Gew., enthielt 0,84 pC. Albumin, relativ mehr Harnstoff ohne Verminderung der Harnsäure, und coagulirte stark bei dem Erhitzen. Später verminderte sich das spec. Gew. auf 1,014, der Albumingehalt auf 0,62 pC. Zuletzt zeigte der Harn das spec. Gew. 1,020, coagulirte nicht mehr bei dem Erhitzen, gestand jedoch auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure bei dem Erwärmen zu einer zähen Masse. — Walz (4) hat den Harn eines an *Diabetes mellitus* leidenden Kindes (A den während der Nacht gelassenen, spec. Gew. 1,036, und B den während des Tags gelassenen, spec. Gew. 1,033) untersucht, und giebt die Zusammensetzung für 1000 Theile folgendermafsen an (es thut der Genauigkeit wohl keinen Eintrag, dafs wir in den Zahlen drei von Walz noch weiter berechnete Decimalstellen hier weglassen):

	A	B		A	B
Chlorkalium . . .	0,67	0,64	Blasenschleim . .	Spur	Spur
Chlornatrium . .	0,79	0,76	Harnstoff	6,27	6,21
Chlorammonium .	Spur	Spur	Eiweifs	Spur	Spur
Phosphors. Kalk . } „ Magnesia }	0,65	0,65	Zucker	77,56	77,08
			Harnfarbstoff . .	0,30	0,31
Schwefels. Kalk .	0,39	0,37	Kieselerde . . .	0,08	0,05
Harnsäure . . .	0,10	0,10	Wasser	912,93	913,57.
Kohlensäure . . .	0,27	0,27			

Zahlreiche Versuche über die Zusammensetzung des Harns bei Krankheiten hat Gorup-Besanez (5) mitge-

(1) Aus Monthly Journ. of med. sc., March 1848, in Schmidt's Jahrb. d. ges. Medicin LXII, 6. — (2) J. chim. méd. [3] V, 230; Pharm. Centr. 1849, 461. — (3) Arch. Pharm. [2] LIX, 163. — (4) Jahrb. pr. Pharm. XIX, 267. — (5) Griesinger's Archiv f. physiol. Heilk. VIII. Jahrg., 708.

theilt; da das Vorkommen bestimmter Substanzen im Harn unter bestimmten Umständen nicht daraus hervorgeht, müssen wir uns begnügen, auf die Abhandlung zu verweisen.

Harn.

Millon (1) ist der Ansicht, die Elementaranalyse der thierischen Flüssigkeiten müsse mit diesen selbst, ohne sie erst zur Trockne zu bringen, vorgenommen werden, und er hat auf diese Art den Stickstoffgehalt im Harn zu bestimmen gesucht. Bei einem Versuche an einem mit Kohl (dessen verschiedene Theile nach Millon im frischen Zustand 0,42 bis 0,62 pC. Stickstoff enthalten) während 10 Tagen gefütterten Kaninchen enthielt der während 2 Tagen gelassene Harn 0,6 pC. Stickstoff, aber der während der folgenden 2 Tage gelassene 0,49; in den festen (nicht getrockneten) Excrementen war der Stickstoffgehalt constant, 1,43 pC. Als das Thier 13 Tage lang mit Möhren (den Stickstoffgehalt verschiedener Theile derselben fand Millon zwischen 0,04 und 0,16 pC. schwankend, den einer ganzen Möhre zu 0,2 pC.) gefüttert worden war, enthielt der Harn von 2 Tagen 0,17 pC. Stickstoff, der von 2 folgenden Tagen 0,16, der von 2 folgenden Tagen 0,08. Ebenso beträchtliche Schwankungen erhielt er, als das Thier mit Kohl, Möhren und Brod gefüttert wurde; in auf einander folgenden 2 tägigen Perioden fand er 0,26; 0,52; 0,30 pC. Stickstoff im Harn.

Hyraceum capense.

Reichel (2) hat den an der Luft eingetrockneten (als *Dasjes-pis* oder *Hyraceum capense* bezeichneten) Rückstand des Harns vom Klippdachs (*Hyrax capensis*) untersucht, und für die procentische Zusammensetzung desselben folgende fabelhaft genaue Analyse mitgetheilt :

(1) Compt. rend. XXIX, 595. Millon giebt an, dafs bei dem Abdampfen des Harns ¼ bis ⅓ seines Stickstoffgehalts entweiche. Prioritätsbemerkungen hinsichtlich der Elementaranalyse thierischer Flüssigkeiten, zwischen Millon, Boussingault und Payen, Compt. rend. XXIX, 605. 705. 706. — (2) Arch. Pharm. [2] LIX, 40; Pharm. Centr. 1849, 669.

Eiweifsstoff	0,083	Kalk	2,816	Dickes gelbes flüchtiges Oel	0,666
Harnsäure	0,833	Magnesia	2,600	Gelbes Fett	0,250
Benzoësäure	1,500	Kali	22,500	Benzoëartiges Harz	1,750
Hippursäure	3,166	Natron	15,438	Bitterer brauner Extractivstoff	22,500
Melansäure	4,166	Ammoniak	1,666	Haare und Fasern	0,355
Schwefelsäure	0,500	Harnstoff	2,173	Feuchtigkeit	5,388
Salzsäure	1,816	Castorin	0,166	Kohlensäure und Verlust	8,978
		Sand	1,250		

Wie die gefundenen Mengen Säuren und Basen zu einander passen, hat Reichel nicht erklärt; auch die Abwesenheit von Phosphorsäure ist unerklärlich.

Harn und Faeces.

Aus Barral's (1) Versuchen berechnet sich das Gewicht und die Zusammensetzung der Excremente und des Harns in den S. 521 näher bezeichneten fünf Versuchsreihen im Mittel für Einen Tag (alle Gewichte bedeuten Grammen) :

	Wasser	Trockne organische Substanz	Chlor	Fixe Mineral-Salze	Gewicht im Ganzen
1) Harn	1071,5	37,0 (15,1 C; 8,0 H; 10,9 N; 8,0 O)	4,9	9,6	1123
Faeces	106,3	29,4 (15,3 „ 2,3 „ 2,8 „ 8,9 „)	0,1	5,8	142
2) Harn	978,0	33,6 (13,7 „ 2,8 „ 9,8 „ 7,2 „)	3,8	8,6	1024
Faeces	54,8	17,1 (8,9 „ 1,3 „ 1,3 „ 5,6 „)	0,0	3,5	75
3) Harn	504,8	10,7 (4,4 „ 0,9 „ 3,1 „ 2,3 „)	1,9	3,2	521
Faeces	62,4	18,7 (9,8 „ 1,5 „ 1,8 „ 5,7 „)	0,0	2,8	84
4) Harn	1723,0	51,9 (21,2 „ 4,3 „ 15,2 „ 11,2 „)	3,4	8,9	1787
Faeces	142,7	26,5 (13,8 „ 2,1 „ 2,5 „ 8,1 „)	0,1	6,4	176
5) Harn	1112,4	34,1 (13,9 „ 2,8 „ 10,0 „ 7,4 „)	3,1	6,8	1156
Faeces	25,8	8,1 (4,2 „ 0,6 „ 0,8 „ 2,5 „)	0,0	1,2	35

Barral (2) hat ferner Versuche darüber angestellt, wie der Genufs von Kochsalz auf die Zusammensetzung der Excremente wirkt. Die Versuche wurden an einem Hammel angestellt, der an Salz gewöhnt war; in der ersten 5 tägigen Versuchsreihe A erhielt derselbe jeden Tag 12 Grm. Kochsalz; dann während 10 Tagen keins und ebensowenig während der folgenden 4 tägigen Versuchsreihe B; dann erhielt er wieder Salz (8 Grm. den Tag) während 7 Tagen und der nun folgenden 4 tägigen Versuchsreihe C. Es zeigte

(1) In der S. 521 angef. Abhandlung. — (2) Compt. rend. XXIX, 419; Instit. 1849, 330.

sich, dafs bei Genufs von Kochsalz der Stickstoffgehalt und Harnstoffgehalt der Excremente vermehrt war.

	A	B	C
Stickstoff in pC. d. getrockneten (aschenfrei gedachten) Excremente	24,51	9,83	17,47
Durchschnittliche Menge des in 1 Tag entleerten Stickstoffs (in Grm.)	5,69	1,68	3,55
Harnstoff in pC. d. getrockneten organ. Substanz d. Excremente	40,57	16,60	29,54
Durchschnittliche Menge des in 1 Tag entleerten Harnstoffs (in Grm.)	9,42	2,84	6,03

Auch der Gehalt der Excremente an Harnsäure und die Menge des Harns im Allgemeinen war bei Genufs von Kochsalz gröfser.

Asche des Harns und der Faeces.

J. A. Porter (1) hat die Asche menschlicher Excremente untersucht. Die Asche des Harns von 4 Tagen wog 57,50 Grm. (nach Abzug von Kohle), die Asche der Faeces von 4 Tagen 11,47 Grm. (nach Abzug von Kohle und Sand); die getrockneten Faeces gaben im Mittel 6,7 pC. Asche. Er fand die procentische Zusammensetzung der Asche :

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	PO_5	SO_3	CO_2	NaCl
Faeces	6,10	5,07	26,46	10,54	2,50	36,03	3,13	5,07	4,33
Harn	13,64	1,33	1,15	1,34	Spur	11,21	4,06	—	67,26

Porter vergleicht noch die Zusammensetzung beider Aschen nach Abzug des Chlornatriums, und in dem Verhältnifs wie sie in den Excrementen zusammengenommen vorkommen. Er findet (nach Abrechnung des Chlornatriums, und nach Abzug eines Ueberschusses von Kalk und Schwefelsäure in der Asche der Excremente) für das relative Verhältnifs der unorganischen Bestandtheile in der Nahrung und den Excrementen sehr annähernde Uebereinstimmung; ebenso für das in der Fleischflüssigkeit, dem Blut und dem Harn.

H. Rose (2) theilte nach seiner Methode (3) von Fleitmann ausgeführte Analysen der Asche der Faeces und des Harns eines jungen Mannes mit. Der wässrige Auszug der verkohlten Faeces hinterliefs 1,933 Grm. Rückstand von der procentischen Zusammensetzung A; der salzs. Auszug hinter-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 109; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 779. — (2) Pogg. Ann. LXXVI, 376; Pharm. Centr. 1849, 426; J. pr. Chem. XLVIII, 52; Phil. Mag. [3] XXXV, 273. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 977; vergl. d. Bericht über analytische Chemie in diesem Jahresber.

Asche des Harns u. der Faeces.

liefs 6,493 Grm. Rückstand von der Zusammensetzung B; die mit Wasser und Salzsäure ausgezogene Kohle gab 1,996 Grm. Asche von der Zusammensetzung C; es berechnet sich hieraus die Zusammensetzung der ganzen Asche, wie unter D angegeben ist. (Die auffallend grofse Menge von Sand leitet Rose von dem Spazierengehen in der Umgegend Berlins ab.) — Entsprechende Bedeutung haben für die Analyse der Asche des Harns A (wog 54,148 Grm.) und B (5,085 Grm.); die Asche der mit Was- und Salzsäure ausgezogenen Kohle (sie wog nur 0,352 Grm.) enthielt Kieselerde (44,32 pC.) und sonst fast nur phosphors. Magnesia. — E giebt die während Eines Tags in dem Harn, F die in den Faeces entleerte Menge Salze in Grammen.

	Faeces				Harn		Harn	Faeces
	A	B	C	D	A	B	E	F
Chlornatrium	3,15	—	—	0,58	62,78	—	8,924	0,017
Chlorkalium	0,87	—	—	0,07	9,89	—	0,751	—
Kali	27,81	10,22	4,83	12,44	15,40	2,96	2,482	0,546
Kalihydrat *)	54,18	—	—	10,05	—	—	—	—
Natron	—	1,06	0,42	0,75	—	19,22	—	0,019
Kalk	—	31,32	9,66	21,36	—	17,66	0,225	0,557
Magnesia	—	13,98	10,24	10,67	0,32	13,65	0,242	0,278
Eisenoxyd	—	1,32	6,61	2,09	—	0,88	0,005	0,054
Phosphorsäure	6,75	41,69	19,61	30,98	8,92	41,51	1,760	0,807
Schwefelsäure	1,57	0,18	3,77	1,13	2,69	1,86	0,386	0,029
Kieselerde	0,52	—	6,25	1,44	—	2,76	0,069	0,038
Kohlensäure	5,65	0,23	—	1,05	—	—	—	—
Sand	—	—	38,61	7,39	—	—	—	—
						Summe	14,844	2,343

*) Oder die äquivalente Gewichtsmenge kohlens. Kali.

Harnsteine und andere Concretionen.

Sthamer (1) untersuchte einen Harnstein (A) eines Mannes (spec. Gew. 1,014); Schlofsberger (2) einen Stein (B) aus der erweiterten rechten *Vena vesicalis* eines Mannes; Moride (3) nadelförmig-krystallinische Concretionen, welche aus dem Mastdarm eines Mannes abgegangen waren (er fand in 13 Theilen 5 thierische Materie, 6 phosphors. Kalk, 1 kohlens. Kalk von oxals. Kalk her-

(1) Arch. Pharm. [2] LIX, 279; Pharm. Centr. 1849, 812. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 255; Pharm. Centr. 1849, 350. — (3) J. chim. méd. [3] V, 623; Pharm. Centr. 1850, 61.

Harnsteine und andere Concretionen.

rührend, 1 lösliche Alkalisalze, Magnesia und Verlust). Th. J. Herapath (1) untersuchte eine fettige Materie, welche in einer Eierstock-Cyste enthalten war; er fand darin 84,69 pC. Elaïn (zum Theil nur in heifsem Aether löslich), 11,68 Margarin, 1,24 Extractivstoff und Chlornatrium, 2,39 Epidermoïdzellen und Haar; die Substanz gab 0,83 pC. Asche, welche Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Kieselerde, Natron, Kalk, Magnesia und etwas Eisen enthielt. — Ferner untersuchte Th. J. Herapath (2) einen Stein (C) aus der Leber eines Affen; Girardin (3) Steine (D) aus der Harnblase eines Ochsen (von 1,001 bis 1,009 spec. Gew.). Chevreul (4) fand in einem Stein aus der Niere eines Ochsen kohlens. Kalk, kohlens. Magnesia, phosphors. Kalk, phosphors. Magnesia-Ammoniak, Kieselerde, Spuren von Kali- und Natronsalzen, sodann stickstoffhaltige organische Materie, phosphorhaltiges Fett (vom Blut), dunkelfarbige organische Substanz. Landerer (5) beschrieb die verhärtete Drüsengeschwulst eines Esels. Winckler (6) hat die in Bezoarsteinen vorkommende Lithofellinsäure besprochen, findet sie der Chinovasäure sehr nahe stehend, und will sie als *Lithamarsäure* bezeichnet wissen.

	A	B	C	D
Phosphors. Kalk	24,16	50,1	18,8	12,0
„ Magnesia	—	13,7	Spur	—
„ Magnesia-Ammoniak	52,68	—	—	—
„ Eisenoxyd	—	—	Spur	—
Kohlens. Kalk	8,25	8,3	13,6	51,0
„ Magnesia	1,11	—		9,8
Chlornatrium	—	—	Spur	Spur
Oxals. Kalk	1,29	—	—	—
Harns. Natron	4,08	—	—	—
Organische Materie	—	20,4	—	—
Stickstoffhaltige Materie	1,50	—	—	13,0
Fett	0,38	—	35,6	—
Eiweifs	—	—		—
Wasser	5,96	6,1	wenig	14,2

(1) Chem. Gaz. 1849, 113. — (2) Chem. Gaz. 1849, 362; Pharm. Centr. 1849, 812. — (3) J. pharm. [3] XV, 169; J. chim. méd. [3] V, 312; J. pr. Chem. XLVII, 410; Pharm. Centr. 1849, 508. — (4) J. pharm. [3] XVI, 196. — (5) Arch. Pharm. [2] LIX, 284. — (6) Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 376.

Flüssigkeit in Echinococcenbälgen.

Heintz (1) hat die Flüssigkeit aus Echinococcenbälgen (Hydatitenbälgen), die sich in der Leber einer Frau gebildet hatten, untersucht. Die farblose Flüssigkeit hatte 1,0076 sp. Gew.; sie enthielt nur Spuren von Phosphorsäure, aber eine Säure, welche mit der Bernsteinsäure identisch zu sein schien. Heintz fand in 1000 Theilen : 0,46 Chlorcalcium, 0,20 Chlormagnesium, 0,24 Chlorkalium, 3,85 Chlornatrium, 3,41 bernsteins. Natron, 5,08 Extractivstoffe, 986,76 Wasser.

Flüssigkeit einer Mola hydatidea.

H. Heller (2) fand in der Flüssigkeit aus den Cysten einer Mola hydatidea in 1000 Theilen : 974,8 Wasser; 14,4 Albumin, wenig Hämatin, dem Schleim ähnlichen Stoff, Extractivstoff und verseiftes Fett; 2,4 freies verseifbares Fett; 4,2 Chlornatrium, 3,0 kohlens. Natron, schwefels. Kali und phosphors. Erden; 1,0 basisch-phosphors. Natron; Spuren von Eisen.

Flüssigkeiten Cholerakranker.

Corenwinder (3) hat chemische Untersuchungen über die Flüssigkeiten Cholerakranker angestellt, und schliefst daraus, in den Intestinalflüssigkeiten (A) sei bedeutend viel Albumin enthalten (4); in den Darmentleerungen (B) seien wenig feste Bestandtheile, wenig oder kein Albumin, viel Chlornatrium; in dem Blut (C) sei die Menge der festen Bestandtheile vermehrt, die des Chlornatriums (bis zu ½ des Normalgehalts) vermindert; die Zusammensetzung des Serums sei nicht erheblich verändert. Er fand in 100 Theilen :

	A	B			C			
Wasser	87,00	98,76	98,96	98,18	75,88	75,11	75,11	71,00
Albumin	9,56	0,28	0,00	0,09	?	?	?	?
Chlornatrium	0,53	0,38	0,38	0,50	0,19	0,28	0,21	0,07

(1) Aus Jenaische Ann. f. Physiol. u. Med. I, 180 in Pharm. Centr. 1849, 649; Pogg. Ann. LXXX, 114 (an welch letzterm Ort die Identität der erwähnten Säure mit Bernsteinsäure auch durch die Analyse bestätigt ist). — (2) Aus Heller's Archiv für physiol. und pathol. Chem. und Mikrosc. IV, in Schmidt's Jahrb. d. ges. Medicin LXIII, 273. — (3) Compt. rend. XXVIII, 283; Instit. 1849, 49. — (4) Die Analyse A ist dem Sinne nach nur wie hier angegeben zu verstehen; in der Abhandlung wird sie als die Zusammensetzung von Serum betreffend angeführt.

Flüssigkeiten Cholerakranker.

Güterbock (1) fand die procentische Zusammensetzung der Darmentleerungen (spec. Gew. 1,006 bis 1,007) Cholerakranker wie 1) bis 5) angegeben; 6) ist die Zusammensetzung der nach dem Tode eines Kranken aus dem Dünndarm genommenen Flüssigkeit; 7), 8), 9) die Zusammensetzung erbrochener Flüssigkeit [10) einer eben solchen nach A. S. Taylor's (2) Untersuchung]. (»Andere Salze« sind phosphors. Kalk und Magnesia, kohlens. Natron, Spuren von schwefels. Alkali. Eiweiss fand sich in erheblicher Menge in 6), nur eine Spur oder gar keines in den übrigen Fällen.)

	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)	9)	10)
Wasser	97,41	98,65	98,40	99,03	98,90	98,12	99,05	99,65	99,58	96,7
Organische Bestandth.	0,59	0,08	0,13	0,12	0,29	0,92	0,39	0,12	0,25	2,5
Chlornatrium	1,15	0,43	0,39	0,62	0,45	0,70	0,28	0,09	0,17	0,8
Andre Salze	0,85	0,84	1,08	0,23	0,36	0,25	0,28	0,14	0,09	

Güterbock zieht das Resultat, die Darmentleerungen bei Cholera seien sehr wasserreich, sehr reich an unorganischen (namentlich an Chlornatrium) und arm an organischen Bestandtheilen. — Die Galle fand er wasserhaltiger als im normalen Zustand; nach Harnstoff im Blute suchte er vergeblich.

Nach Doyère (3) enthält der klebrige Schweiss (aber nur dieser) von Cholerakranken eine Substanz, welche mit weins. Kupferoxyd-Kali (der Barreswil'schen Flüssigkeit für die Zuckerprobe) Reduction des Kupfers bewirkt; was Poirson (4) bestätigt.

(1) J. pr. Chem. XLVIII, 340. — (2) Aus London Med. Gaz., Febr. 1849, in Chem. Gaz. 1849, 95; Pharm. Centr. 1849, 323. — (3) Compt. rend. XXIX, 221; Instit. 1849, 265. — (4) Compt. rend. XXIX, 422.

Analytische Chemie.

Berechnung analytischer Resultate.

Einbrodt (1) hat zu zeigen gesucht, dafs bei der Berechnung des Atomgewichts eines Körpers A aus mehreren Analysen einer Verbindung von A mit einem Körper B von bekanntem Atomgewicht ein richtigerer Mittelwerth erhalten werde, wenn man aus jedem einzelnen Versuche die procentische Zusammensetzung und erst aus der mittleren procentischen Zusammensetzung das Atomgewicht von A berechne, als wenn man aus jedem einzelnen Versuche sogleich das Atomgewicht von A ableite und aus diesen Resultaten dann das Mittel nehme. — Als Mittel zur Prüfung, in wiefern eine Formel mit den Resultaten der Analyse einer Substanz übereinstimme, empfiehlt Einbrodt (2), den gefundenen Procentgehalt an jedem einzelnen Bestandtheil zu dividiren durch das Product der Zahl der Atome, welche die Formel für diesen Bestandtheil angiebt, mit dem Atomgewicht desselben; um je näher sich die Formel der Analyse anschliefst, um so mehr stimmen die so erhaltenen Quotienten unter sich und mit dem Normalquotienten (welcher durch Division des durch die Formel ausgedrückten Atomgewichts in 100 erhalten wird) überein.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 281. — (2) Aus d. Bull. d. naturforsch. Gesellsch. in Moskau XXI (1848) in J. pr. Chem. XLVI, 279; Pharm. Centr. 1849, 385.

Gasanalyse.

Regnault und Reiset (1) haben bei Gelegenheit ihrer Untersuchungen über das Athmen der Thiere wichtige Mittheilungen über Gasanalyse gemacht. Der Apparat, dessen sie sich zur Analyse bedienen, besteht im Wesentlichen aus folgenden Theilen. An einer Uförmig gebogenen, unten an der Biegung mit einem Hahn A versehenen Röhre ist der längere Schenkel B oben offen, der kürzere Schenkel C oben durch ein Haarröhrchen (die Communication durch dieses läfst sich in seiner Mitte bei D mittelst mehrerer Hähne unterbrechen) mit einer Glocke E verbunden, welche in eine Quecksilberwanne F taucht. Die Wanne F steht fest, der ganze übrige Apparat läfst sich vermittelst Zahnstange und Trieb auf und ab bewegen. In der Glocke E (dem Arbeitsraum) werden die Mischungen von Gasen, die Absorptionen u. a. vorgenommen; in der Röhre C (der Mefsröhre) die Messungen des Volums und die Detonationen durch den electrischen Funken. Das Ueberfüllen des Gases aus E in C wird durch Senken des Apparats (tieferes Eintauchen der Glocke E in die Wanne F) und Ausfliefsenlassen von Quecksilber durch A bewerkstelligt; das Ueberfüllen des Gases aus C in E durch Heben des Apparats und Eingiefsen von Quecksilber in den Schenkel B. Alle Gasmessungen werden so vorgenommen, dafs man die zu messende Menge Gas in C auf dasselbe Volum zurückführt, durch Verstärkung des Drucks auf das Gas (Eingiefsen von Quecksilber in B) oder Verminderung des Drucks (Ausfliefsenlassen von Quecksilber durch A). Der Druck, welcher auf dem Gas lastet, wird durch die Differenz der Quecksilberstände in B und C (welche beide Röhren nur nach Längenmafs, nicht nach Cubikmafs getheilt sind) gemessen; aus ihm und der Temperatur (zu deren genauer Bestimmung B und C von Wasser umgeben sind) läfst sich das Volum für Normalumstände berechnen.

(1) In der S. 515 angef. Abhandlung (in der Bearbeitung Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 129 sind wichtige Druckfehler in den Zahlen berichtigt).

Gasanalyse.

Für die Detonation von Wasserstoff und Sauerstoff durch den electrischen Funken fanden Regnault und Reiset, dafs bei Ueberschufs von Wasserstoff die Grenzen, wo unvollständige Verbindung des Sauerstoffs und wo überhaupt keine Detonation mehr statt findet, nahe zusammenfallen, und dafs noch Detonation statt findet, wenn das Volum des Sauerstoffs mehr als 0,01 von dem des Wasserstoffs ist, aber nicht mehr, wenn ersteres weniger als 0,08 von dem des letztern ist. Bei überschüssigem Sauerstoff findet noch vollständige Verbrennung des Wasserstoffs statt, wenn das Volum des letztern wenigstens 0,12 von dem des ersteren ist; gar keine, wenn das Volum des Wasserstoffs weniger als 0,065 von dem des Sauerstoffs ist; theilweise zwischen diesen Grenzen. Wenn Knallgas mit Kohlensäure gemischt ist, so detonirt es noch vollständig, wenn sein Volum wenigstens 0,37 von dem der Kohlensäure ist. Stickstoff hindert die vollständige Verbrennung von Knallgas in demselben Mafse als überschüssiger Sauerstoff. In einem Gemenge von atmosphärischer Luft und Knallgas verbrennt letzteres vollständig, wenn sein Volum wenigstens 0,17 von dem der Luft ist. Bunsen (Ann. Ch. Pharm. LIX, 208) hatte gefunden, dafs zu vollständiger Verbrennung das Volum des Knallgases mindestens 0,4 von dem der Luft sein mufs, und dafs, wenn es mehr als 0,85 davon beträgt, Oxydation von Stickstoff und Bildung von salpeters. Quecksilberoxydul statt findet. Regnault und Reiset fanden letztere Grenze bei 0,92, und über diese hinaus Bunsen's Erfahrung bestätigt. Sie fanden ferner, dafs der Durchmesser der Detonationsröhre einen Einflufs ausübt, sofern in engeren Röhren die Verbrennung schwieriger stattfindet, als in weiteren. Ein Einflufs des Drucks, unter welchem das Gasgemenge sich befand, auf die Verbrennlichkeit des Knallgases war (zwischen Druckkräften von ½ bis 2 Atmosphären) nicht wahrnehmbar. Das Knallgas zu den eudiometrischen Versuchen wurde durch Electrolyse von ausgekochtem und mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser bereitet; liefs man während einiger Stunden das sich

Gasanalyse.

entwickelnde Gas entweichen, so dafs sich das Wasser anhaltend in einer stets erneuten Atmosphäre von Knallgas befand und den Sauerstoff und den Wasserstoff in dem richtigen Verhältnifs absorbirt enthielt, so verbrannte das sich dann entwickelnde Gas ohne Rückstand; ein bestimmtes Volum atmosphärischer Luft änderte sich nicht, wenn solches Knallgas damit gemengt und detonirt wurde (1).

Bei Detonation eines Gemenges von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft, Kohlensäure und überschüssigem Wasserstoff wird stets ein Theil der Kohlensäure zu Kohlenoxyd, wefshalb man bei der Bestimmung der Sauerstoffmenge in kohlensäurehaltiger Luft zuerst die Kohlensäure durch Kali entfernen mufs; bei Detonation eines Gemenges von Sauerstoffgas mit überschüssigem Wasserstoffgas bei Gegenwart von Kohlenoxyd wird stets ein Theil des letztern zu Kohlensäure (um so mehr, um je geringer der Ueberschufs an Wasserstoff ist).

Für die Bestimmung des Sauerstoffs ziehen sie die Detonation mit Wasserstoff der Anwendung von Absorptions-

(1) Doyère (Compt. rend. XXIX, 600) behauptet (ohne indefs anzugeben, welche Vorsichtsmafsregeln gegen etwaigen Luftgehalt des Wassers und den Einflufs der ungleichen Absorbirbarkeit von Wasserstoff und Sauerstoff durch Wasser er getroffen), dafs Knallgas, welches durch Electrolyse von Wasser bereitet, stets einen 0,3 bis 0,5 pC. betragenden Rückstand bei der Detonation lasse; der Rückstand enthalte Wasserstoff und Stickstoff im Verhältnifs von 2 zu 1. Das Knallgas verbrenne vollständig, wenn es mit Sauerstoff im Verhältnifs von wenigstens 20 zu 100, mit Stickstoff im Verhältnifs 30 bis 35 zu 100, mit Wasserstoff im Verhältnifs 45 bis 50 zu 100 gemischt sei. Diese Grenzverhältnisse seien abhängig von der Stärke der entzündenden electrischen Funken und von dem Druck, unter welchem das Gasgemische sich befinde. Seien mit 100 atmosphärischer Luft weniger als 20 Knallgas gemischt, so detonire es unvollständig; seien damit mehr als 45 Knallgas gemischt, so finde Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff statt, und auch hierauf habe die Stärke der electrischen Funken und des Drucks Einflufs. Unter den Mitteln zur Absorption des Sauerstoffs sei nur die ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür brauchbar, und auch diese absorbire den Sauerstoff eines Gasgemisches nur dann vollständig, wenn man wiederholt frische Mengen davon auf das Gasgemische einwirken lasse.

Gasanalyse. mitteln vor, empfehlen jedoch aufser dem Einhalten der oben angegebenen Grenzen der Volumverhältnisse Sorgfalt hinsichtlich der Mengung der Gase (durch wiederholtes Herüber- und Hinüberfüllen in den verschiedenen Theilen ihres Apparats). Sauerstoff wird rasch durch Eisenoxydulhydrat, welches in alkalischer Flüssigkeit suspendirt ist, absorbirt, auch durch ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür oder durch schwefligs. Kupferoxydul-Ammoniak; ersteres Mittel beschmutzt die Wandungen des Absorptionsgefäfses, letztere machen das übrig bleibende Gas ammoniakhaltig (1). Von Absorptionsmitteln wenden Regnault und Reiset sonst an : Kali oder Quecksilberoxyd oder Bleihyperoxyd (feucht auf einen Porcellanstiel aufgetragen und getrocknet) für schweflige Säure, letztere beide behufs der Trennung von Kohlensäure, wozu aber eine concentrirte, mit Schwefelsäure versetzte Lösung von zweifach-chroms. Kali sich noch besser eignet; Kali für Cyangas (langsamer wirkt feuchtes Quecksilberoxyd); eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd oder essigs. Bleioxyd für Schwefelwasserstoff; stark rauchende Schwefelsäure (womit Platinschwamm oder Coak getränkt wird) für ölbildendes Gas (das Gasgemenge mufs sauerstofffrei sein) (2). Bezüglich des Ganges der Operationen und Berechnungen in der Analyse einzelner Gasgemenge müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Kohlensäure in Mineralwassern. Limouzin-Lamothe (3) schlägt zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwassern vor, etwa 10 Liter davon mit einem Ueberschufs von Kalkwasser zu mischen, und von dem Gewicht des gebildeten Niederschlags das Gewicht

(1) Beiden Uebelständen entgeht man durch Anwendung einer Lösung von Gallussäure in Aetzkali, mittelst welcher in dem Laboratorium zu Giefsen der Sauerstoffgehalt der Luft fast so genau wie bei Anwendung von Wasserstoff bestimmt wurde. — (2) Mehrere dieser Mittel wurden bekanntlich schon lange durch Bunsen angewendet, dessen so sehr vervollkommnete Methoden für Gasanalyse Regnault und Reiset nicht gekannt, mindestens nicht erwähnt haben. Eine Zusammenstellung der Literatur bezüglich Bunsen's Untersuchungsmethode findet man Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 142. — (3) J. chim. méd. [3] V, 481.

der im Wasser vorhandenen unlöslichen kohlens. Salze abzuziehen. Es scheint dem Urheber dieses Vorschlags gänzlich unbekannt zu sein, dafs dasselbe Verfahren — nur mit der zweckmäfsigen Abänderung, dafs statt Kalkwasser eine Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak genommen wird — schon seit 13 Jahren in Deutschland üblich ist (1).

Phosphorsäure.

H. Rose (2) hat eine umfassende Arbeit über die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure publicirt. Dem von H. Rose selbst vorgeschlagenen Verfahren geht eine gründliche, durch Versuche gestützte Beurtheilung der schon vorhandenen Trennungsmethoden der Phosphorsäure von Basen voran, welcher wir das Wichtigste entnehmen. — Fälle man die Phosphorsäure mittelst Salmiak, Ammoniak und einem Magnesiasalz, so dürfe die Flüssigkeit, zur Vermeidung einer Fällung von Magnesiahydrat, nicht über 30° erhitzt werden; nehme man zur Uebersättigung, statt des reinen, kohlens. Ammoniak, so scheide sich leicht kohlens. Magnesia-Ammoniak ab (3). — Phosphors. Eisenoxyd werde zwar, obwohl schwierig, vollständig durch Digestion mit Schwefelammonium zersetzt; das aus dem Filtrat gefällte phosphors. Magnesia-Ammoniak sei aber mit einem, obwohl geringen, Eisengehalt behaftet, sofern dieses letztere Metall durch Schwefelammonium nicht vollständig abgeschieden werde. Auch durch Schmelzen von phosphors. Eisenoxyd mit kohlens. Natron und Schwefel gelinge die Trennung nicht vollständiger. — Die Methode von Berthier sei bei genauen Versuchen defshalb nicht anwendbar, weil das gefällte basisch-phosphors. Eisenoxyd, auch bei einem grofsen Ueberschufs an Eisenoxyd, an Ammoniak etwas

(1) Liebig und Poggendorff's Handwörterbuch der Chemie I, 351. — (2) Pogg. Ann. LXXVI, 218; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1849, 42; J. pr. Chem. XLIX, 168; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 331; Pharm. Centr. 1849, 298; J. pharm. [3] XVI, 72; Instit. 1849, 229; Chem. Gaz. 1849, 177. 199; Sill. Am. J. [2] VIII, 181. — (3) Nach einer Analyse von Weber ist das so abgeschiedene Doppelsalz annähernd nach der Formel $5(MgO, CO_2) + 2(NH_3, CO_2) + 21\ HO$ zusammengesetzt.

Phosphorsäure.

phosphors. Eisenoxyd abgebe und nicht ohne Zersetzung ausgewaschen werden könne; in noch höherem Mafs sei dies der Fall, wenn die Säure als Pyrophosphorsäure vorhanden ist. Fälle man dagegen, wie es Kobell (1) vorgeschlagen hat, das Eisenoxyd mit der Phosphorsäure durch kalte Digestion mit kohlens. Kalk — oder besser mit kohlens. Baryt —, so erhalte man genügende Resultate; man habe nur aus der Auflösung des ausgewaschenen und gelinde geglühten Niederschlags den Baryt mit Schwefelsäure auszufällen und das Gewicht dieser Base, als kohlens. Salz, und das des Eisenoxyds von dem Gesammtgewicht des Niederschlags abzuziehen, um das der Phosphorsäure zu erhalten. — Rose hat sich überzeugt, dafs aus einer Auflösung von phosphors. Magnesia in Salzsäure, auch ohne Zusatz von Eisenoxyd, durch kohlens. Baryt die Phosphorsäure vollständig ausgefällt wird. — Phosphors. Kalk, Strontian und Baryt werden durch Schmelzen mit kohlens. Alkali nur unvollständig zerlegt; bei phosphors. Magnesia ist die Zersetzung vollständig, wenn die Schmelzung mit kohlens. Natron-Kali (aus gleichen Aeq. beider bestehend) geschieht; phosphors. Zinkoxyd, Manganoxydul, Kupferoxyd und Eisenoxyd werden ebenfalls durch Schmelzen mit kohlens. Alkali völlig zersetzt. Dem Verfahren von Werther (1) zur Trennung der Phosphorsäure von Uranoxyd, wonach die Verbindung in verkohltes weins. Natron-Kali eingetragen und damit gelinde geschmolzen wird, substituirt Rose folgendes als einfacher und dem Platintiegel weniger gefährlich. Man schmilzt die Verbindung mit dem dreifachen Gewicht kohlens. Natron und ebensoviel Cyankalium im Platintiegel, setzt, wenn das Ganze ruhig fliefst, noch ein kleines Stückchen Cyankalium zu und läfst den Tiegel bedeckt erkalten. Die Masse wird nun mit heifsem Wasser aufgeweicht, unter Zusatz von etwas Salmiak das Uranoxydul abfiltrirt, und dasselbe nach dem Auswaschen mit

(1) J. pr. Chem. XXXVI, 301. — (2) J. pr. Chem. XLIII, 321.

Phosphorsäure.

salmiakhaltigem Wasser in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas geglüht. — Aus einer Auflösung von phosphors. Uranoxyd in Salpetersäure fällt, nach dem Uebersättigen mit kohlens. Ammoniak, auf Zusatz von schwefels. Magnesia und Salmiak krystallinisches kohlens. Magnesia-Ammoniak nieder, weſshalb auf diesem Wege die Trennung nicht gelingt. — Von der Chromsäure trennt man die Phosphorsäure in derselben Weise wie vom Uranoxyd, durch Schmelzen mit kohlens. Natron und Cyankalium; das rückständige unlösliche Chromoxyd ist alkalihaltig, und muſs deſshalb mit kohlens. und salpeters. Alkali geschmolzen und als chroms. Quecksilberoxydul ausgefällt werden. — Mittelst Schwefelsäure und Alkohol läſst sich die Phosphorsäure nur von dem Kalk vollständig trennen, mit allen übrigen Basen erhält man kein genaues Resultat, selbst wenn man zur Verminderung der Löslichkeit der schwefels. Salze schwefels. Ammoniak zusetzt.

Die Methode, welche H. Rose zur Trennung der Phosphorsäure von Basen vorschlägt, gründet sich auf die Löslichkeit aller salpeters. Salze und die Unlöslichkeit des phosphors. Quecksilberoxyduls in Wasser, bei Abwesenheit von Säure. Sie erlaubt eine vollkommene Trennung der Basen von der Säure durch Eine Operation; nur bei Gegenwart von Thonerde ist sie nicht anwendbar. Sie wird in folgender Weise ausgeführt. Die phosphors. Verbindung oder das Gemenge derselben wird in einer weder zu geringen noch zu groſsen Menge von Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung in einer Porcellanschale mit stets überschüssigem metallischem Quecksilber auf dem Wasserbade zur völligen Trockne verdampft. Riecht die zurückbleibende Salzmasse in der Wärme noch nach Salpetersäure, so wird sie wiederholt mit Wasser befeuchtet und im Wasserbade eingetrocknet, bis aller Säureüberschuſs verjagt ist. Die Abwesenheit aller freien Säure, so wie die Anwendung einer Temperatur zum Eintrocknen, welche die Siedhitze

Phosphorsäure.

des Wassers nicht übersteigt, sind Bedingungen, von deren Erfüllung das Gelingen der Methode abhängig ist. Die trockne Masse wird nun mit Wasser übergossen, das Ungelöste auf einem möglichst kleinen Filter abfiltrirt, und der Rückstand so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat auf dem Platinblech, nach dem Glühen, keinen Rückstand hinterläfst. Die Flüssigkeit enthält die salpeters. Salze der mit der Phosphorsäure verbunden gewesenen Basen, nebst viel salpeters. Quecksilberoxydul. Man entfernt letzteres entweder durch Zusatz von Salzsäure und zuletzt, ohne das Quecksilberchlorür abzufiltriren, von Ammoniak, und bestimmt im Filtrat die Basen nach bekannten Methoden; oder man verdampft die Lösung in einer Platinschale zur Trockne, verjagt das Quecksilbersalz durch Glühen und löst den Rückstand in Salzsäure auf. — Der in Wasser unlösliche Theil der eingetrockneten Salzmasse enthält alle Phosphorsäure an Quecksilberoxydul gebunden, nebst salpeters. Quecksilberoxydul und metallischem Quecksilber. Er wird, zur Bestimmung der Phosphorsäure, gut getrocknet und im Platintiegel mit überschüssigem kohlens. Natron-Kali gemengt. Das Filtrum bringt man, zu einer Kugel zusammengerollt, in eine Vertiefung des Gemenges, und überdeckt es noch mit letzterem. Der Tiegel wird nun, etwa eine halbe Stunde lang, unter einem Rauchfang mäfsig erhitzt, so dafs er nicht zum Glühen kommt und der Inhalt nicht schmilzt. Es verflüchtigen sich hierbei das metallische Quecksilber und die Quecksilbersalze, mit Ausnahme des phosphors. Quecksilberoxyduls. Dann giebt man eine starke Hitze und bringt den Inhalt des Tiegels zum Schmelzen; die geschmolzene Masse wird mit heifsem Wasser behandelt, worin sie sich völlig auflöst, wenn kein Eisen in der phosphors. Verbindung zugegen war. Man übersättigt mit Salzsäure, und fällt die Phosphorsäure als phosphors. Magnesia-Ammoniak. Enthält die zu untersuchende phosphors. Verbindung ein Oxyd des Eisens, so bleibt, nach dem Abdampfen ihrer salpeters. Auflösung mit metallischem Quecksilber und Behandlung des trocknen

Phosphorsäure.

Rückstands mit Wasser, der gröfste Theil des Eisenoxyds neben dem phosphors. Quecksilberoxydul ungelöst; ein kleiner Theil desselben löst sich mit den salpeters. Salzen auf. Man filtrirt, wascht aus, und bestimmt in der Auflösung das Eisenoxyd nebst den andern Basen; der Rückstand hinterläfst, nach dem Schmelzen mit kohlens. Natron und Behandlung mit Wasser, phosphorsäurefreies Eisenoxyd. Es wird in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt.

In einer späteren Abhandlung (1) hat H. Rose die Methoden mitgetheilt, welche er zur Trennung der Phosphorsäure von Basen in dem Fall befolgt, wo Thonerde zugegen ist. — In den Aschen vegetabilischer und thierischer Substanzen ist die Thonerde nicht mit Sicherheit nachgewiesen, wefshalb zu ihrer Untersuchung das eben beschriebene Verfahren der Phosphorsäurebestimmung angewendet werden kann; anders verhält es sich aber mit Gebirgsarten, wie Basalt, welche phosphors. Verbindungen (Apatit) eingesprengt enthalten, deren Phosphorsäuregehalt neben Thonerde und anderen Basen bei Behandlung mit Säuren in Auflösung geht. Verdampft man die salpeters. Auflösung eines solchen Minerals mit überschüssigem Quecksilber zur Trockne und behandelt mit Wasser, so löst sich stets neben einem grofsen Theil der Thonerde auch Phosphorsäure auf. Man verfährt defshalb am besten in folgender Weise. Die Auflösung der phosphors. Verbindung in einer Säure, am besten in Salzsäure, wird, mit Wasser verdünnt, einige Tage kalt mit kohlens. Baryt digerirt, alsdann filtrirt, und das Ungelöste mit kaltem Wasser ausgewaschen. (Bei einem Kalkgehalt wascht man nur so lange aus, bis das Waschwasser, nach dem Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Uebersättigen des Filtrats mit Ammoniak, mit Oxalsäure keinen Niederschlag mehr giebt.) Das Filtrat enthält die Basen, die mit der Phos-

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 217; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1849, 220; J. pr. Chem. XLVIII, 252; Pharm. Centr. 1849, 793; Instit. 1849, 389.

Phosphorsäure.

phorsäure verbunden waren, mit Ausnahme von Thonerde, Eisenoxyd und anderen schwachen Basen, welche nebst aller Phosphorsäure vollständig ausgefällt wurden. Aus der Auflösung wird zuerst der Baryt mit Schwefelsäure gefällt, und dann die Basen nach bekannten Methoden bestimmt. (War die Verbindung ursprünglich in Salpetersäure gelöst, so ist bei Anwesenheit von Kalk das Auswaschen des schwefels. Baryts sehr schwierig; man setzt dann dem Waschwasser etwas Salzsäure zu und verjagt aus dem Filtrat, vor dem Sättigen mit Ammoniak, den Säureüberschufs durch Verdampfen; bei der Behandlung mit Wasser bleibt dann eine geringe Menge von schwefels. Baryt zurück, die sich in dem sauren Waschwasser aufgelöst hatte.) Der ungelöste Antheil, welcher neben überschüssigem kohlens. Baryt alle Phosphorsäure, Thonerde und Eisenoxyd enthält, wird in möglichst wenig verdünnter Salzsäure aufgelöst, der Baryt durch Schwefelsäure unter Vermeidung eines grofsen Ueberschusses der letzteren ausgefällt, und das Filtrat vor dem Verdampfen mit kohlens. Natron gesättigt. Man verdampft nun die Flüssigkeit sammt dem abgeschiedenen phosphors. Eisenoxyd und phosphors. Thonerde zur Trockne, und glüht den trocknen Rückstand, mit reiner Kieselerde und kohlens. Natron innig gemengt, in einem grofsen Platintiegel zuerst mäfsig, dann in starker Rothgluth. Von der Kieselerde ist das gleiche Gewicht, vom kohlens. Natron das sechsfache der angewendeten phosphors. Verbindung erforderlich. Die geglühte Masse wird mit Wasser aufgeweicht, mit kohlens. Ammoniak die Kieselerde ausgefällt, und dieselbe erst nach völligem Klären der Flüssigkeit abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, dem man etwas kohlens. Ammoniak zugesetzt hat. Das Filtrat wird zuerst mit Salzsäure, dann mit Ammoniak übersättigt, und die Phosphorsäure als phosphors. Magnesia-Ammoniak ausgefällt. Das Ungelöste wird mit Salzsäure digerirt, zur Trockne verdampft, und die Kieselerde wie gewöhnlich von dem Eisenoxyd und der Thonerde getrennt.

Phosphorsäure.

A. Müller (1) bestimmt die Phosphorsäure in Lösungen, welche zugleich alkalische Erden enthalten, indem er denselben eine bekannte Quantität Eisenoxyd in der Form einer titrirten Lösung von Chlorid zusetzt, und nun die zuerst mit Ammoniak, dann mit Essigsäure übersättigte Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, wo alles Eisenoxyd und alle Phosphorsäure niederfällt. Das Gewicht der letzteren erhält man durch Abzug des zugesetzten Eisenoxyds von dem Gesammtgewicht des geglühten Niederschlags. Enthält die Lösung schon an und für sich Eisenoxyd, so mufs dessen Menge, wie sich von selbst versteht, ebenfalls bekannt sein und in Rechnung gebracht werden. Die Methode ist unbrauchbar, wenn neben Eisenoxyd Thonerde vorhanden ist, welche in essigs. Lösung durch Sieden ebenfalls, aber nur theilweise, ausgefällt wird. — Th. Way und G. H. Ogston (2) haben bei der Untersuchung der Mehrzahl der von ihnen analysirten Aschen (vergl. bei Agriculturchemie) genau dieselbe Methode befolgt. Sie fanden hierbei (3), dafs das phosphors. Eisenoxyd, welches aus einer sauren Flüssigkeit, die ein Eisenoxydsalz und überschüssiges phosphors. Alkali enthält, durch essigs. Ammoniak (bei gewöhnlicher Temperatur und in der Siedhitze) gefällt wird, je nach der relativen Menge der angewendeten Reagentien wechselnd zusammengesetzt ist, ein Umstand, der insofern von Wichtigkeit ist, als er eine Fehlerquelle aufdeckt, welche die Phosphorsäurebestimmung nach dem Verfahren von Raewsky (4) unbrauchbar macht. Way und Ogston brachten endlich noch folgende Modification in der Bestimmung der Phosphorsäure bei Aschenanalysen an, die vor der vorhergehenden insofern den Vorzug verdient, als ihre Genauigkeit nicht von Beobachtungsfehlern in der Menge des zugesetzten Eisenoxyds abhängig ist. Die Auflösung der Asche in Salzsäure wird, zur Abscheidung des Gehalts an phosphors.

(1) J. pr. Chem. XLVII, 341. — (2) Journ. of the Royal Agricult. Society of England. VIII, part 1. — (3) Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England. IX, part 1. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 945.

Phosphorsäure.

Eisenoxyd, wie gewöhnlich mit essigs. Ammoniak versetzt; aus dem — nur freie Essigsäure enthaltenden — Filtrat fällt man den Kalk durch oxals. Ammoniak. Die vom oxals. Kalk abfiltrirte Flüssigkeit theilt man in zwei Theile; in dem einen fällt man die Magnesia durch Ammoniak und, wenn erforderlich, noch durch phosphors. Natron; in dem andern bestimmt man die Phosphorsäure mittelst schwefels. Magnesia, Salmiak und Ammoniak.

E. Cottereau (1) hat eine Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure beschrieben, welche den Beweis abgiebt, dafs ihr Urheber mit dem Verhalten der phosphors. Salze nur sehr wenig bekannt ist. Sie beruht auf der irrigen Voraussetzung, dafs unlösliche phosphors. Salze durch Kochen mit einer Auflösung von kohlens. Alkali zersetzt würden. Die in dieser Weise in Lösung gebrachte Phosphorsäure soll, nach der Neutralisation mittelst Salpetersäure, mit einer titrirten Silbersolution ausgefällt werden. Der Niederschlag sei 2 AgO, PO_5. — Ein anderes, von Leconte (2) angegebenes Verfahren stützt sich auf die Unlöslichkeit des phosphors. Uranoxyds. Das phosphors. Salz soll in verdünnter wässriger oder schwach saurer Auflösung in der Siedehitze mit einer titrirten Auflösung von salpeters. Uranoxyd ausgefällt werden. — E. Moride und A. Robierre (3) glauben, durch Anwendung einer titrirten Lösung von essigs. Bleioxyd den Gehalt an Phosphorsäure in Dünger, thierischer Kohle u. s. w. genügend scharf bestimmen zu können.

Wackenroder (4) hat durch eine neue Reihe von Versuchen über die Anwendbarkeit des phosphors. Baryts als Bestimmungsform der Phosphorsäure in Flüssigkeiten, die gleichzeitig kohlens. und schwefels. Salze, sowie Chlormetalle

(1) Compt. rend. XXVIII, 128; Instit. 1849, 26; Pharm. Centr. 1849, 219; Chem. Gaz. 1849, 145. — (2) Compt. rend. XXIX, 55; Instit. 1849, 226; J. chim. méd. [3] V, 619; J. pr. Chem. XLIX, 380; Pharm. Centr. 1849, 650. — (3) Chem. Gaz. 1849, 280. — (4) Arch. Pharm. [2] LVII, 17; Pharm. Centr. 1849, 237.

enthalten, gezeigt, dafs in diesen die Phosphorsäure durch Chlorbaryum vollständig gefällt werden kann. Behandelt man den gemengten Barytniederschlag mit sehr verdünnter Salpetersäure, so hinterbleibt schwefels. Baryt (der vor der Wägung mit Salzsäure behandelt werden mufs); die Auflösung läfst, auf Zusatz von Ammoniak, alle Phosphorsäure als Barytsalz fallen, welches nach dem Glühen=5 BaO, 2 PO_5 (enthaltend 27,16 pC. PO_5) ist. Die salzs. Lösung liefert, wie Ludwig (1) dargethan hat, mit Ammoniak einen Niederschlag, welcher Chlorbaryum enthält.

Phosphorsäure.

R. Wagner (2) hat die 1847 und 1848 erschienenen Arbeiten über die Bestimmung der Phosphorsäure und die Trennung von Magnesia und Alkalien zusammengestellt.

Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Flüssigkeiten.

Zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen, in welchen durch salpeters. Silberoxyd noch der Chlorgehalt bestimmt werden soll, setzt man, nach H. Rose (3), zweckmäfsig eine Auflösung von schwefels. Eisenoxyd zu, wodurch nur Schwefel abgeschieden wird, den man abfiltrirt. Durch Kupferoxyd und andere schwere Metalloxydsalze wird leicht eine Verbindung von Schwefelmetall mit Chlormetall niedergeschlagen, ähnlich wie dies Rose schon früher für Quecksilberoxydsalze nachwies.

Analyse chlorhaltiger organischer Verbindungen.

Städeler (4) hat sich durch einen directen Versuch überzeugt, dafs beim Hinüberleiten von Sauerstoffgas über ein erhitztes Gemenge von Kupferoxyd und Kupferchlorid Chlor entweicht, was, wie schon seit längerer Zeit bekannt ist (5), bei der Analyse chlorhaltiger organischer Verbindungen durch Kupferoxyd und Sauerstoff einen Fehler in der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung veranlassen kann. Legt man in das vordere Ende der Verbrennungsröhre eine Spirale von dünnem Kupferblech und erhält diese im Glühen, so erhält man genaue Resultate, wenn man nur so lange

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 339. — (2) J. pr. Chem. XLVI, 414. — (3) Pogg. Ann. LXXVIII, 405; Pharm. Centr. 1850, 271. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 334. — (5) Liebig und Poggendorff's Handwörterb. d. Chem. I, 373.

Sauerstoffgas zutreten läfst, bis auf dem unteren Theile der Kupferspirale eine Oxydschicht erscheint. — A. Völcker (1) schlägt vor, das zur Verbrennung dienende Kupferoxyd mit $\frac{1}{8}$ Bleioxyd zu mengen, wodurch alles Chlor, auch bei längerem Durchleiten von Sauerstoff (was bei Anwendung von chlors. Kali im hinteren Ende des Rohres nicht leicht vermieden werden kann), vollständig zurückgehalten werde. Ein solches Gemenge von Kupferchlorid mit Kupfer- und Bleioxyd entwickelte beim Glühen im Sauerstoffstrom keine Spur Chlor.

Brom. Jod.

A. Reynoso (2) hat zur Nachweisung des Jods und Broms das Wasserstoffhyperoxyd vorgeschlagen, welches vor dem Chlor den Vortheil habe, dafs ein Ueberschufs davon die Reaction nicht aufhebe, dieselbe also sicherer mache. Sie trete noch in den Fällen auf, wo durch Chlor das Jod nicht mehr angezeigt werde. Zur Prüfung auf Jod bringt man in eine Proberöhre etwas Baryumhyperoxyd, dann Wasser, Salzsäure und Stärkekleister, und zuletzt, wenn sich Gasblasen entwickeln, die fragliche Substanz, wo auch bei $\frac{1}{100000}$ einer Jodverbindung sogleich eine röthlichblaue oder dunkelblaue Färbung eintritt. Da hierbei stets überschüssiges Wasserstoffhyperoxyd zugegen ist, so hat die Gegenwart von Schwefelmetallen, unterschwefligs. und schwefligs. Salzen keinen Einflufs auf die Empfindlichkeit; bei einer reichlichen Fällung von schwefels. Baryt mufs man umrühren, damit die Oberfläche des Baryumhyperoxyds blosgelegt wird. Für Brom ist das Verfahren dasselbe (man erhält feuergelbe Bromstärke), oder man fügt statt des Stärkekleisters Aether zu und schüttelt um, wo sich das Brom mit mehr oder weniger intensiver gelber Farbe löst. Schüttelt man bromhaltigen Aether mit Stärke, so wird er

(1) Chem. Gaz. 1849, 245. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVI, 285; Compt. rend. XXVIII, 562; J. pharm. [3] XV, 406; Instit. 1849, 137; J. pr. Chem. XLVII, 467; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 328; Pharm. Centr. 1849, 443.

entfärbt, wefshalb die gleichzeitige Prüfung auf beide mittelst Aether und Stärkmehl nicht gelingt.

Jod.

Casaseca (1) hält die Anwendung von reiner Salpetersäure mit etwas Stärke zur Entdeckung des Jods für eben so sicher, als die des Baryumhyperoxyds.

A. Vogel d. j. (2) hat gefunden, dafs die Hervorrufung der Jodreaction auf Stärkekleister mittelst Salpetersäure nur dann sicher gelingt, wenn letztere eine Spur Schwefelsäure, Salzsäure oder salpetrige Säure enthält, wefshalb der Jodkaliumkleister auch als Prüfungsmittel der Reinheit der (vorher verdünnten) Salpetersäure dienen könne.

Thorel (3) erhitzt die auf Jod zu prüfende Flüssigkeit oder im Wasser vertheilte feste Substanz, nach vorherigem Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure und Salzsäure, zum Sieden, während ein mit Stärkekleister überzogenes Papier in dem Hals des Kolbens sich befindet. Bei Gegenwart von viel organischen Materien soll die Färbung des Stärkmehls erst auf Zusatz von etwas weins. Kali eintreten.

Eine Mittheilung von Dorvault (4) über die Bestimmung des Jods enthält nichts Neues.

Fluor.

H. Rose (5) hat gezeigt, dafs man bei Ausfällungen des Fluors aus sauren Lösungen in der Form von Fluorcalcium die Flüssigkeit zweckmäfsiger mit kohlens. Natron, als mit Ammoniak sättigt, da das Fluorcalcium in Ammoniaksalzen löslich ist. Den Niederschlag von Fluorcalcium und kohlens. Kalk glüht man, übersättigt ihn mit Essigsäure, verdampft im Wasserbad zur Trockne und behandelt mit Wasser, wo Fluorcalcium ungelöst bleibt. Aus manchen neutralen Lösungen lässt sich das Fluor auch in der Form von Fluorbaryum oder Fluorblei durch salpeters.

(1) Instit. 1849, 385. — (2) Repert. Pharm. [3] III, 361. — (3) J. pharm. [3] XVI, 291; J. chim. méd. [3] V, 486. — (4) Instit. 1849, 17. — (5) Pogg. Ann. LXXIX, 112; Berl. Acad. Ber. 1849, 357; J. pr. Chem. XLIX, 309; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 343; Pharm. Centr. 1850, 182; Instit. 1850, 184.

Fluor. Baryt oder Bleioxyd unter Zusatz von Alkohol und Auswaschen des Niederschlags mit Weingeist vollständig abscheiden; das Fluorbaryum wird geglüht, das Fluorblei nur (bei 100°) getrocknet. Enthielt die Flüssigkeit Chlormetalle, so sind die Niederschläge nicht frei von Chlorbaryum oder Chlorblei. — Fluorcalcium und mehrere andere unlösliche Fluormetalle werden durch Schmelzen mit kohlens. Alkali nur dann vollständig zersetzt, wenn Kieselerde zugegen ist, sofern dann zuerst ein alkalisches Kieselfluormetall entsteht, das durch mehr kohlens. Alkali zersetzbar ist. Die geschmolzene Masse behandelt man mit Wasser, fällt die Kieselerde mit kohlens. Ammoniak und aus dem Filtrat das Fluor durch ein Kalksalz. Verbindungen von Fluormetallen mit unlöslichen phosphors. Salzen werden durch Schmelzen mit kohlens. Alkali und Kieselerde nicht zerlegt; eine Ausnahme machen die Verbindungen der phosphors. Thonerde mit Fluormetallen. Die Trennung der Phosphorsäure von dem Fluor in der wässrigen alkalischen (durch kohlens. Ammoniak von der Kieselerde befreiten) Flüssigkeit geschieht entweder durch Ausfällung der ersteren mittelst überschüssigen basisch - salpeters. Quecksilberoxyduls (worin das anfangs ausgefällte Fluorquecksilber löslich ist) und Behandeln des Niederschlags mit kohlens. Natron, wie bei der Phosphorsäure (S. 568) angegeben ist. Oder man schlägt aus der alkalischen Flüssigkeit die Phosphorsäure und das Fluor durch ein Kalksalz nieder, bestimmt, nach Entfernung des kohlens. Kalks wie oben angegeben, das Gewicht des phosphors. Kalks und Fluorcalciums, zersetzt sie alsdann im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure bis zur völligen Verjagung des Fluors, zieht mit Alkohol die Phosphorsäure und überschüssige Schwefelsäure aus, bestimmt das Gewicht des ungelösten schwefels. Kalks, und fällt die Phosphorsäure (nach der Verjagung des Alkohols) als phosphors. Magnesia-Ammoniak. Aus der Differenz des Gewichts des ursprünglichen Niederschlags und des gemeinschaftlichen Ge-

wichts der Phosphorsäure und des Kalks berechnet man das Gewicht des Fluors, welches in dem Kalk durch sein Aeq. Sauerstoff ersetzt wurde. Ein Gemenge von schwefels. Baryt mit Fluorcalcium, wie es in der Natur bisweilen vorkommt, läfst sich durch Salzsäure nicht vollständig zerlegen; besser gelingt die Zersetzung mit kohlens. Alkali und Kieselerde in der Glühhitze. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, entfernt aus der alkalischen Lösung die Kieselerde mit kohlens. Ammoniak, übersättigt mit Salzsäure und versetzt mit Chlorbaryum, so fällt (fluorbaryumfreier) schwefels. Baryt nieder.

Fluor.

Bei Bestimmung des Stickstoffs in kohlenstoffreichen Verbindungen nach Dumas' Methode bemerkte Mulder (1) die Bildung von Kohlenoxydgas, selbst bei sonst gut geleiteter Analyse. Dieses Gas entsteht, sofern die aus dem zweifach-kohlens. Natron entwickelte Kohlensäure über unverbrannte glühende Kohle strömt; es wird bei rascher Entwicklung mit dem Gasstrome fortgerissen, ehe es wieder durch das Kupferoxyd zu Kohlensäure verbrennt. Es ist defshalb bei kohlenstoffreichen Verbindungen eine um so sorgfältigere Mischung mit dem Kupferoxyd und eine, namentlich gegen das Ende der Verbrennung, sehr langsame Entwicklung der Kohlensäure aus dem zweifach-kohlens. Natron anzurathen. Ein Pfropf von Kupferdrehspänen, durch Glühen an der Luft oberflächlich oxydirt und während der Verbrennung glühend erhalten, möchte den Uebergang des Kohlenoxydgases in den Gascylinder ebenfalls vollständig verhindern.

Stickstoff.

Th. Bromeis (2) hat eine ihm von Bunsen angegebene Methode der Analyse des salpetrigs. und untersalpetrigs. Bleioxyds beschrieben, welche auf alle durch Hitze zersetzbaren Metalloxydsalze der Säuren des Stickstoffs anwendbar ist und die Bestimmung aller Bestandtheile der

(1) Scheik. Onderz. V, 4. Stuk, 277; Pharm. Centr. 1849, 508. — (2) In der S. 278 angeführten Abhandlung.

Stickstoff. Verbindung durch Einen Versuch möglich macht. Sie beruht auf der Zersetzung der Verbindung in einer Atmosphäre von Stickgas, Uebertragung des entwickelten Sauerstoffs auf glühendes metallisches Kupfer und Auffangen des Wassergehalts mittelst Chlorcalcium. Der Apparat besteht zunächst aus einem 2 Fufs langen Chlorcalciumrohr, verbunden mit einer etwa 20 Zoll langen, mit reducirten Kupferdrehspänen gefüllten und zur Abscheidung des Sauerstoffs der Luft dienenden Röhre A. An ihrem anderen Ende ist diese zu einer Spitze ausgezogen, durch welche sie mit einer ebenfalls ausgezogenen 10 Zoll langen Röhre B verbunden ist, welche vorn reducirtes Kupfer, hinten ein mit Substanz gefülltes Platinschifichen enthält. Diese letztere Röhre ist im gefüllten Zustande gewogen, ebenso ist das Gewicht der Substanz und des Platinschiffchens bekannt. Sie steht mit einem Chlorcalciumrohr und dieses wieder mit einem weiteren Glasrohr C in Verbindung, welches ebenfalls reducirtes Kupfer enthält, um die aus dem hier anschliefsenden Aspirator diffundirenden Gase unschädlich zu machen. Nachdem das Kupfer für die beiden kleineren Röhren B und C im Wasserbade getrocknet und die äufsere C damit gefüllt und mit dem Aspirator verbunden ist, bringt man zuerst das Platinschiffchen mit seinem Inhalt, dann das Kupfer in die mittlere B, wiegt das Chlorcalciumrohr und die Röhre B, verbindet beide, und legt die Röhre B in Kohle und Kupferblech, um das Anschmelzen von Asche zu verhüten. Die Röhre A wird zum Glühen erhitzt; wenn alles hygroscopische Wasser daraus entfernt ist, verbindet man sie mit der Röhre B und setzt den Aspirator in Thätigkeit, bis alle atmosphärische Luft durch Stickstoff verdrängt ist. Man erhitzt nun die Röhre C zum Glühen, schmilzt mittelst des Löthrohrs die Röhre B an dem ausgezogenen Theil zwischen Cautschuc und Kupferblech ab, und bringt jetzt auch diese, von der dem Aspirator zugekehrten Seite aus, allmälig zum Glühen. Nach beendetem Versuche und Erkalten der Röhre unter-

Stickstoff.

bricht man den Apparat da, wo das Chlorcalciumrohr mit der äufsersten Röhre C zusammenhängt, sprengt die zugeschmolzene Spitze ab, zieht etwas Luft durch, und wiegt das Chlorcalciumrohr und das Rohr B, sammt den abgeschmolzenen und abgesprengten Spitzen. Was dieses letztere weniger wiegt, ist der Gehalt der Substanz an Stickstoff und Wasser zusammengenommen; das Gewicht des Wassers (und somit auch des Stickstoffs) erfährt man aus der Zunahme des Chlorcalciumrohrs. Bestimmt man endlich das Gewicht des im Platinschiffchen gebliebenen Bleioxyds, und zieht dieses sowie Wasser und Stickstoff von der angewendeten Substanz ab, so erfährt man den Sauerstoffgehalt.

Bei der Analyse der Verbindungen der Salpetersäure mit Quecksilberoxydul bestimmte Marignac (1) den Stickstoff wie in einer organischen Verbindung. Das zu analysirende Salz wurde an das Ende einer Verbrennungsröhre gebracht, diese hierauf mit porösem metallischem Kupfer gefüllt und mit einer Uförmigen Röhre mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein verbunden; von dieser führte eine gekrümmte Röhre unter eine graduirte in einen Cylinder mit Quecksilber tauchende Glocke, die man beliebig heben oder senken konnte. Nach Beendigung des Versuchs wurden die Volumzunahme der Luft in der Glocke und die Gewichtszunahme der Schwefelsäureröhre bestimmt, wodurch sich der Stickstoff und der Wassergehalt ergaben. Marignac hat sich überzeugt, dafs die Fehlerquellen dieses Verfahrens von keinem Belang sind. Nimmt man soviel Quecksilbersalz, dafs man 80 bis 120 CC. Stickstoff erhält, und eine enge Röhre, so wird der durch Sauerstoffabsorption veranlafste Fehler kaum bemerkbar; die Salze verlieren bei ihrer Zersetzung zuerst das Wasser und dann trocknen Stickstoff, welcher den Wasserdampf vollständig in die Absorptionsröhre wegführt; zuletzt kommt der Quecksilberdampf, der sich zwischen dem Kork und dem metallischen Kupfer so voll-

(1) In der S. 285 angeführten Abhandlung.

ständig condensirt, dafs die Wasserbestimmung dadurch nicht ungenau wird.

Salpetrige Säure.

Salpetrige Säure zerfällt bekanntlich mit Harnstoff in Kohlensäure, Stickgas und Wasser. Die Ermittelung des Harnstoffs nach dem Verfahren von Millon (1) beruht hierauf. Schwarz (2) benützt umgekehrt dieses Verhalten zur Bestimmung der salpetrigen Säure. Er bringt die salpetrigs. Verbindung in einem zur Kohlensäurebestimmung geeigneten Apparate mit überschüssigem Harnstoff und dann mit Schwefelsäure zusammen. 1,000 Gewichtstheile entwichner Kohlensäure entsprechen 0,7600 salpetriger Säure.

Cyan.

Ch. Heisch (3) entwickelt das Cyan, zu seiner quantitativen Bestimmung im Cyanquecksilber, in der Form von Blausäure, indem er die Cyanverbindung in einem Gasentwicklungsapparat mit Zink, Wasser und Schwefelsäure in Berührung bringt, und die entweichende Blausäure in salpeters. Silberoxyd leitet; das gefällte Cyansilber wird gewogen. Damit das Zink durch Amalgamation nicht vor der Einwirkung der Säure geschützt werde, setzt er etwas Salpetersäure hinzu. Er hält diese Methode auch bei Doppelcyanüren für anwendbar; eine mit Cyanquecksilber ausgeführte Bestimmung gab ein genügendes Resultat.

Metalle im Allgemeinen.

C. F. Plattner (4) hat in einer kleinen Schrift die von ihm erdachten Methoden beschrieben, welche zur quantitativen Bestimmung von Kobalt, Nickel, Kupfer, Blei oder Wismuth auf trocknem Wege in den Probir-Laboratorien der Freiberger Hütten eingeführt sind. Die Grundzüge des Verfahrens zur Ausmittelung dieser Metalle in Erzen oder Hüttenproducten bestehen in der Verwandlung des Kupfers, Nickels, Kobalts und des gröfsten Theils des Eisens in Arsenmetalle, bei gleichzeitiger Ausscheidung des Bleis und Wismuths im metallischen Zustande; in ei-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 991. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXX, 56. — (3) Chem. Soc. Qu. J. II, 219. — (4) Beitrag zur Erweiterung der Probirkunst. Freiberg, 1849.

Metalle im Allgemeinen.

ner darauf folgenden oxydirenden Schmelzung der gebildeten Arsenmetalle, bei welcher zuerst das Arseneisen, hierauf, nach erfolgter Verflüchtigung des noch im Ueberschusse vorhandenen Arsens, das Arsenkobalt und dann das Arsennickel vom Arsenkupfer durch Verschlackung abgeschieden und aus den abgeschiedenen, in höherer Temperatur constanten Arsenmetallen des Kobalts und Nickels (Co_4As und Ni_4As) der Betrag an reinem Kobalt und Nickel durch Rechnung gefunden wird; und endlich in einer Verflüchtigung des noch mit dem Kupfer verbundenen Arsens, bei welcher das Kupfer allein zurückbleibt. In Betreff der Einzelnheiten des Verfahrens müssen wir auf die Schrift des Verfassers verweisen, dessen Verdienste in diesem Gebiete der analytischen Chemie allgemein anerkannt sind.

Roucher (1) schlägt vor, zur Analyse von Metalloxydsalzen mit in Kali unlöslicher Base, diese letztere durch ein bestimmtes Volum einer mit Schwefelsäure titrirten alkalischen Auflösung auszufällen, vollkommen auszuwaschen, und dann mittelst einer titrirten Säure den Alkaligehalt des Filtrats zu bestimmen. Die Differenz in dem Alkaligehalt correspondirt der Säuremenge, welche in dem Salz enthalten war.

Trennung salpeters. Salze von Chlormetallen.

Frisch gefälltes phosphors. Silberoxyd zersetzt sich mit Chlormagnesium, Chlorcalcium oder Chlornatrium digerirt und zur Trockne verdampft in ein in Wasser oder Alkohol unlösliches phosphors. Salz der Magnesia, des Kalks oder des Natrons, und in Chlorsilber; salpeters. Magnesia und salpeters. Kalk zersetzen sich damit nicht. Lassaigne (2) empfiehlt, hierauf gestützt, das phosphors. Silberoxyd zur Trennung der salpeters. Magnesia von Chlormagnesium oder des salpeters. Kalks von Chlorcalcium, die sich häufig in Brunnenwassern zusammen vorfinden. Das phosphors. Silberoxyd löse sich nur in sehr

(1) Compt. rend. XXIX, 283. — (2) J. pharm. [3] XVI, 289; Compt. rend. XXIX, 183; Instit. 1849, 259; Pharm. Centr. 1850, 121.

geringer Menge im salpeters. Salz. Ebenso lasse sich damit Chlornatrium leicht von gewissen organischen Verbindungen (Zucker z. B.) abscheiden, da das entstehende phosphors. Natron in Alkohol unlöslich sei.

Verhalten von Baryt und Strontian vor dem Löthrohr.

Chlorbaryum, salpeters. und besonders essigs. Baryt färben die Löthrohrflamme, nach J. S. Muspratt (1), zeisiggrün, Aetzbaryt gelblich; von den Strontiansalzen färben nur die in Wasser löslichen und häufig nur, wenn sie vorher mit Wasser befeuchtet worden, die Flamme carmoisinroth; Chlorbaryum und Chlorcalcium verhindern nicht die Strontianreaction, wohl aber Natronsalze. Mit Kalisalzen gemengte Strontiansalze lassen, jedoch undeutlich, die carminrothe Farbe an der Flamme und die violette an der Probe erkennen.

Kalk.

A. Reynoso (2) hat die für die Bestimmung des Kalks nicht unwichtige Beobachtung gemacht, dafs der oxals. Kalk sich in löslichen Kupferoxydsalzen (Kupferchlorid, schwefels. und salpeters Kupferoxyd) nach und nach in oxals. Kupferoxyd umwandelt, unter Bildung eines löslichen Kalksalzes (3). Bei Gegenwart von viel Chlornatrium, Chlorcalcium oder Chlorammonium löst sich der oxals. Kalk in Kupferchlorid auf; beim Schütteln oder längeren Stehen scheidet sich oxals. Kupferoxyd ab; beim Kochen von oxals. Kalk mit den löslichen Salzen von Silberoxyd, Bleioxyd, Cadmiumoxyd, Zinkoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Strontian und Baryt bildet sich ein lösliches Kalksalz und ein Niederschlag der oxals. Salze dieser Basen.

Trennung der Magnesia von Alkalien.

H. Watts (4) macht den Vorschlag, zur gleichzeitigen Bestimmung der Magnesia (auch des Zinkoxyds, Nickel-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXII, 118; Laur. und Gerh. C. R. 1850, 161. — (2) Compt. rend. XXIX, 527; J. pr. Chem. XLIX, 511. — (3) Diese Angabe von Reynoso über die Umwandlung des oxals. Kalks in oxals. Kupferoxyd durch Kupferchlorid ist vollkommen richtig. Aepfels. und citrons. Kalk sind in Kupferchlorid in der Kälte völlig löslich, und können an dieser Löslichkeit leicht erkannt und von oxals. und weins. Kalk unterschieden werden. — (4) Chem. Soc. Qu. J. II, 99.

Trennung der Magnesia von Alkalien.

und Kobaltoxyduls) und der Alkalien erstere durch einen Ueberschufs einer gewogenen Menge von trocknem kohlens. Natron in der Siedehitze auszufällen, das Filtrat mit Schwefelsäure oder (wenn die Basen in Salzsäure gelöst waren) mit Salzsäure zu neutralisiren, zur Trockne zu verdampfen, zu glühen und zu wägen. Nach Abzug der Menge von schwefels. Natron oder Chlornatrium, die dem angewendeten kohlens. Natron entspricht, erhalte man die des vorhanden gewesenen Kali- oder Natronsalzes. Diese Methode hat vor der Anwendung des phosphors. Ammoniaks (1), wie sie von Heintz und von Erdmann vorgeschlagen ist, sicher keinen Vorzug, wohl aber den Nachtheil, dafs die Schärfe in der Bestimmung der Alkalien in dem Grade abnimmt, als die Menge derselben geringer ist.

Chrom.

Chromsäure wird in saurer Auflösung durch Eisenoxydulsalze in Chromoxyd übergeführt ($6\,FeO + 2\,CrO_3 = 3\,Fe_2O_3 + Cr_2O_3$; 1,000 metallisches Eisen entsprechen hiernach 0,600 CrO_3 oder 0,4571 Cr_2O_3 oder 0,3143 Cr). Vermischt man eine Eisenoxydulauflösung von bestimmtem Gehalt im Ueberschufs mit der angesäuerten Lösung einer Chromverbindung, in welcher das Chrom vorher vollständig in Chromsäure übergeführt wurde, und bestimmt alsdann, nach der Methode von Marguerite, das noch vorhandene Eisenoxydul mittelst einer titrirten Lösung von übermangans. Kali (in ganz gleicher Weise wie bei der Bestimmung des Salpeters nach Pelouze's (2) Methode), so ergiebt sich durch Abzug des noch als Oxydul vorhandenen Eisens von der ganzen angewendeten Menge die von der Chromsäure in Oxyd verwandelte und folglich dieser entsprechende Menge von Eisen. Hierauf gründet sich eine von H. Schwarz (3) beschriebene Methode zur Bestimmung des Chroms. Zur Ermittelung der Menge dieses Metalls

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 961. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 958. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 209; J. pr. Chem. XLVII, 15; Pharm. Centr. 1849, 397; Chem. Gaz. 1849, 143.

Chrom. im Chromeisenstein bringt man im Silbertiegel Kalihydrat zum ruhigen Schmelzen, fügt dann die gewogene, feingepulverte Probe des Minerals und zuletzt Stückchen von geschmolzenem chlors. Kali zu, bis die Masse klar, durchsichtig und völlig gelb ist; nach dem Abkühlen löst man mit heifsem Wasser, übersättigt mit Schwefelsäure und verfährt damit, wie oben angegeben. Hat man eine Chromverbindung mit Salpeter geschmolzen, so enthält die wässrige Lösung salpetrige Säure; diese zerstört man durch Kochen der alkalischen Flüssigkeit mit Salmiak.

Uran. A. Patera (1) will den Gehalt an Uran in Uranerzen in der Art ermitteln, dafs er die salpeters. Lösung derselben mit überschüssigem kohlens. Kali ausfällt, das Filtrat eindampft und den geglühten Rückstand mit Wasser behandelt, wo Uranoxyd-Kali zurückbleibe, aus welchem der Urangehalt zu berechnen sei. Da mit dem Eisenoxyd Uranoxyd niedergeschlagen wird, welches durch überschüssiges kohlens. Kali nicht entzogen werden kann, und da neben dem Uranoxyd noch andere Oxyde in dem zweifach-kohlens. Alkali gelöst bleiben, so möchte diese Uranprobe nicht die zuverlässigsten Resultate geben.

Arsen. Die beste Bestimmungsform des Arsens ist, nach H. Rose (2), das arsens. Magnesia-Ammoniak, wie es Levol hierzu in Vorschlag gebracht hat; nur darf man den Niederschlag nicht, wie Levol empfiehlt, glühen, sofern durch Reduction eines Theils der Arsensäure ein Verlust entsteht. Man trocknet den Niederschlag am besten über Schwefelsäure im leeren Raum (er ist dann $= 2\,MgO, NH_4O, AsO_5 + 12\,HO$) oder bei 100° (wo er die Formel $2\,MgO, NH_4O, AsO_5 + HO$ hat). Die Umwandlung einer Arsenverbindung, auch des Schwefelarsens, in Arsensäure geschieht am besten mittelst chlors. Kalis und Salz-

(1) Aus den Berichten der Freunde der Naturwissensch. in Wien, IV, in J. pr. Chem. XLVI, 182. — (2) Pogg. Ann. LXXVI, 534; Berl. Acad. Ber. 1849, 124; Pharm. Centr. 1849, 388; J. pr. Chem. XLIX, 166; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 336; Instit. 1849, 308.

säure in gelinder Wärme. Arsenige Säure bestimmt man am genausten mittelst Goldchlorid und Wägen des reducirten Golds (2 Aeq. Gold entsprechen 3 Aeq. arseniger Säure). Alle arsens. Salze, selbst arsens. Kalk, werden durch Schmelzen mit kohlens. Alkali vollkommen zerlegt; ebenso durch Behandlung mit metallischem Quecksilber und Salpetersäure (wie bei der Phosphorsäure, S. 567, angeführt), allein diese Methode der Trennung ist defshalb nicht gut anwendbar, weil Platintiegel sehr stark angegriffen werden und aus Porcellantiegeln Kieselerde in Auflösung geht.

Arsen.

P. Kotschoubey (1) hat ein Verfahren zur Bestimmung des Arsens mitgetheilt, welches dieselben Grundlagen hat, wie das von Raewsky (2) zur Bestimmung der Phosphorsäure angewendete; es machen sich defshalb auch die gleichen Zweifel für seine Zuverlässigkeit geltend. Das Arsen mufs als Arsensäure zugegen sein; ihre Lösung wird, bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure mit essigs. Eisenoxyd (oder einer Mischung von Eisenalaun und essigs. Natron) ausgefällt, der auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag von arsens. Eisenoxyd (welcher, bei 100° getrocknet, stets Fe_2O_3, $AsO_5 + 5\,HO$ sei) in Salzsäure gelöst, die Lösung durch metallisches Zink zersetzt, und in dem das Eisen als Oxydul enthaltenden Filtrat letzteres nach Marguerite mittelst einer titrirten Auflösung von übermangans. Kali bestimmt. Aus der Quantität des vorhandenen Eisens ergiebt sich nach obiger Formel die der Arsensäure.

Kobell (3) reducirt die Flüssigkeit, welche Arsensäure enthält, durch Einleiten von schwefliger Säure bei Luftabschlufs zu arseniger Säure, setzt Chlorbaryum zu, erhitzt rasch zum Sieden (zum Austreiben der überschüssi-

(1) Petersb. Acad. Bull. VIII, 129; J. pr. Chem. XLIX, 182. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 945. — (3) J. pr. Chem. XLVI, 491; Pharm. Centr. 1849, 487.

Arsen.

gen schwefligen Säure), und berechnet aus dem Gewicht des schwefels. Baryts das der Arsensäure. Schwefelarsen wird mit Königswasser oxydirt, die Flüssigkeit zur Verjagung aller Salpetersäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure verdampft, dann mit Salzsäure gelöst, mit Chlorbaryum ausgefällt, und das schwefelsäurefreie Filtrat wie oben behandelt.

Arsen. Aufsuchung in gerichtl. Fällen.

Wöhler (1) giebt der Anwendung des Chlorgases zur Zerstörung der organischen Materie und Ausziehung des Arsens bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen den Vorzug; man läfst das Chlor entweder unmittelbar oder nach vorhergehender Lösung der Organmasse in möglichst wenig Kalilauge und Wiederansäuern einwirken. Nach Entfernung des Chlorüberschusses durch gelinde Digestion wird filtrirt, die chlorfreie Flüssigkeit auf etwa 70° erhitzt und mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas übersättigt, wodurch die Arsensäure ebenso rasch ausgefällt wird, als wenn sie vorher mittelst schwefliger Säure zu arseniger Säure reducirt worden wäre, eine Reduction, die doch nur allmälig vor sich geht. Leitet man das Gas in die kalte Flüssigkeit, so läfst man sie, damit vollkommen gesättigt, 24 Stunden in einem verschlossenen Gefäfse stehen. Durch gelinde Digestion in einem offenen Gefäfse läfst man nun das Gas abdunsten, decanthirt und filtrirt den Niederschlag auf einem kleinen Filtrum ab, wascht ihn vollständig aus, und sättigt zur Sicherheit das Filtrat noch einmal mit Schwefelwasserstoff. Die Zerstörung der mit dem Schwefelarsen gefällten organischen Materie erreicht man nach Wöhler leicht und sicher in folgender Weise. Das Filtrum mit dem Niederschlag wird in einem hinreichend geräumigen Tiegel von ächtem Porcellan mit concentrirter Salpetersäure so lange digerirt, bis alles zu einer homogenen Masse zergangen und aufgelöst ist. Die darin enthaltene freie Salpetersäure

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 364; Pharm. Centr. 1849, 429; J. pharm. [3] XVI, 395.

Arsen-Aufsuchung in gerichtl. Fällen.

wird dann durch allmäligen Zusatz von reinem kohlens. Natron gesättigt, und die Masse vorsichtig zur Trockne verdunstet. Es ist wichtig, dafs sie den erforderlichen Ueberschufs an salpeters. Natron enthalte, was durch die anfängliche Anwendung einer hinreichenden Menge von Salpetersäure leicht zu erreichen ist. Der Tiegel wird nun über der grofsen Spirituslampe allmälig bis zum Schmelzen des salpeters. Natrons erhitzt, wo sich die Masse zuerst bräunt und schwärzt, dann ohne Verpuffung oder Feuererscheinung zu einem farblosen Liquidum schmilzt. Die erkaltete Salzmasse wird im Tiegel mit allmälig zugesetzter reiner concentrirter Schwefelsäure erwärmt, bis alle Salpetersäure und salpetrige Säure vollständig ausgetrieben ist. Die angewendete Salpetersäure und das kohlens. Natron müssen frei von Chlor sein, damit nicht bei dieser Behandlung mit Schwefelsäure Chlorarsen sich verflüchtige. Enthielt der Schwefelwasserstoffniederschlag Antimon, so ist dieses als antimons. Natron in der geschmolzenen Masse enthalten und bleibt bei ihrer Behandlung mit Wasser als weifses Pulver ungelöst zurück, das vor der Behandlung mit Schwefelsäure abfiltrirt werden müfste; bei Gegenwart von Schwefelkupfer bleibt schwarzes Kupferoxyd. — Die saure (salpetersäurefreie) Salzmasse wird nun in dem Tiegel selbst in möglichst wenig heifsen Wassers gelöst, und die Auflösung allmälig durch eine Trichterröhre in den bereits mit Wasserstoffgas gefüllten Marsh'schen Apparat gebracht (1). Ein Ring von metallischem Antimon läfst sich von einem Arsenring, abgesehen von den übrigen bekannten Mitteln, ganz leicht dadurch unterscheiden, dafs er, von Neuem in Wasserstoffgas erhitzt, viel schwerer flüchtig ist, dem ausströmenden Gas nicht den geringsten Knoblauch-

(1) Um das Arsen in eine für die Probe im Marsh'schen Apparate geeignete Form zu bringen, kann man vortheilhaft die Auflösung des Schwefelarsens in Kali mittelst Wismuthoxyd entschwefeln. Man giefst dann das mit Säure übersättigte Filtrat in den Apparat.

Arsen. Aufsuchung in gerichtl. Fällen.

geruch ertheilt und in der Röhre stets geschmolzene Kügelchen mittelst der Lupe deutlich erkennen läfst. — Die Hauptschwierigkeit bei allen diesen Versuchen besteht — wie Wöhler sehr wahr bemerkt — darin, das Arsen nicht durch die Anwendung unreiner Reagentien und Geräthschaften in die Untersuchung hineinzubringen; man hat defshalb alle zu verwendenden Stoffe, selbst das chlors. Kali und das Filtrirpapier, vorher sorgfältig zu prüfen.

Boissenot (1) entwickelt das Chlor, zur Zerstörung organischer Materien bei Aufsuchung von Arsen, aus einem Brei von Chlorkalk, in welchen er tropfenweise käufliche Salzsäure fallen läfst. Er meint, man könne selbst arsenhaltige Salzsäure hierzu anwenden, ohne befürchten zu müssen, dafs dieses Metall dem Chlor folge, da die Entwickelung in der Kälte und gleichförmig vor sich gehe, und der vorhandene Kalk die gebildete Arsensäure binde. Trotz dieser, durch keinen directen Versuch unterstützten Versicherung Boissenot's möchte es den Experten anzurathen sein, stets arsenfreie, also geprüfte Salzsäure zu diesem Versuch zu verwenden.

Unterscheidung von Arsen und Antimon.

J. H. van den Broek (2) hat, bei Wiederholung der Versuche von Schönbein (3) über das Verschwinden von Arsen- und Antimonflecken in einer durch Verdampfen von Phosphor erzeugten Atmosphäre von Ozon, gefunden, dafs dieses kein Unterscheidungsmerkmal beider Metalle abgeben könne, soferne die Zeit, in welcher Arsen- und Antimonspiegel von gleicher Dicke verschwinden, nicht sehr verschieden sei. Er beobachtete, im Widerspruch mit der Angabe von Schönbein, dafs Arsenspiegel hierzu eine etwas längere Zeit nöthig haben als Antimonspiegel, und dafs bei beiden die Stelle eine saure Reaction zeige, wo die Flecke sich befanden.

(1) J. pharm. [3] XV, 185. — (2) Scheik. Onderz. V, 3. Stuk, 225. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 968.

Unterscheidung von Arsen und Antimon.

Schenkel und Rieckher (1) benützen die von Meifsner und Hankel (2) gemachte Beobachtung, dafs Antimonwasserstoffgas von einer weingeistigen Kalilösung zerlegt wird, zu seiner Unterscheidung und Trennung von Arsenwasserstoff. Das Antimonwasserstoffgas wird, nach ihnen, bei langsamem Durchleiten durch eine Auflösung von 1 Th. Aetzkali in 3 Th. Alkohol so vollständig zersetzt, dafs die entzündete Wasserstoffflamme keinen Spiegel mehr liefert, während eine Beimischung von Arsenwasserstoff stets noch dadurch angedeutet wird.

Trennung des Arsens von Antimon.

Hat man Antimon und Arsen in salzs. Lösung, so behandelt man, nach Ullgren, (3) dieselbe mit unterchlorigs. Alkali, um das Arsen in Arsensäure überzuführen, setzt Weinsäure in grofsem Ueberschufs zu, dann Ammoniak und schwefels. Magnesia, wo sich arsens. Magnesia-Ammoniak niederschlägt. Dieses wird mit verdünntem Ammoniak gewaschen, in Salpetersäure gelöst, im Platintiegel zur Trockne verdunstet, mit einer gewogenen Menge gebrannter Magnesia und etwas Wasser zu einem Brei angerührt, eingetrocknet und geglüht. Nach Abzug der hinzugesetzten Magnesia berechnet man aus dem Rückstand die Arsensäure nach der Formel 2 MgO, AsO_5 (er enthält in 100 Th. 73,593 Arsensäure oder 48,018 Arsen). — Vergl. auch S. 584.

Antimon.

H. Rose (4) hat gezeigt, dafs das Antimon, wenn es in der Form von Oxyd, SbO_3, zugegen ist, in salzs. Lösung mittelst überschüssigen Goldchlorids in ähnlicher Weise bestimmt werden kann, wie die arsenige Säure. Wenn sich, neben dem metallischen Gold, auch Antimonsäure ausscheidet, was durch einen grofsen Ueberschufs an Salzsäure verhindert werden kann, so entfernt man diese

(1) Jahrb. pr. Pharm. XIX, 257. — (2) J. pr. Chem. XXV, 243; L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., II, 758. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 363. — (4) Pogg. Ann. LXXVII, 110; Berl. Acad. Ber. 1849, 165; J. pr. Chem. XLIX, 222; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 340; Pharm. Centr. 1849, 609; Instit. 1849, 411.

Antimon. durch Schmelzen des abfiltrirten Pulvers sammt Filter mit salpeters. und kohlens. Alkali, und wägt das zusammengeflossene Gold. — Das Goldchlorid dient auch zur Nachweisung (und Bestimmung) des Antimonoxyds neben Antimonsäure, z. B. in dem antimons. Antimonoxyd (antimoniger Säure, SbO_3, SbO_5). Sicherer gelingt die Nachweisung des Antimonoxyds neben Antimonsäure mittelst salpeters. Silberoxyds. Eine Auflösung von Antimonoxyd in ätzendem Alkali giebt mit salpeters. Silberoxyd einen tiefschwarzen Niederschlag, der sich in Ammoniak nicht löst; eine Auflösung des antimons. Kalis giebt dagegen einen gelblich weifsen Niederschlag von antimons. Silberoxyd, der bei freiem Alkali mit braunem Silberoxyd gemischt ist; beide sind in Ammoniak vollständig auflöslich. Zur Erkennung des Antimonoxyds neben Antimonsäure schmilzt man die Verbindung mit Kalihydrat im Silbertiegel kurze Zeit, löst in Wasser, und setzt salpeters. Silberoxyd und dann Ammoniak hinzu; bleibt ein schwarzer Niederschlag, so war Antimonoxyd vorhanden, von welchem die geringsten Spuren angezeigt werden. Durch längeres Schmelzen mit Kalihydrat verwandelt sich das Antimonoxyd in Antimonsäure. Auch Goldchlorid giebt in einer alkalischen Lösung von Antimonoxyd einen schwarzen Niederschlag; mit antimons. Kali erzeugt sich nur bei sehr langem Stehen eine unbedeutende schwarze Fällung. Eine salzs. Auflösung von Antimonoxyd wird durch Oxalsäure nach und nach so vollständig ausgefällt, dafs das Filtrat antimonfrei ist; eine salzs. Lösung von Antimonsäure giebt mit Oxalsäure erst nach langem Stehen einige Flocken. Weinsäure verhindert die Fällung des Antimonoxyds durch Oxalsäure.

Bei quantitativen Bestimmungen des Antimonoxyds und der Antimonsäure bestimmt man zuerst in einem Theil der Verbindung den ganzen Antimongehalt, und in einem andern das Antimonoxyd mittelst Goldchlorid. — Aus salzsäurehaltigen Antimonlösungen verflüchtigt sich, nach

H. Rose, bei starkem Verdampfen leicht etwas Chlorür; die Schwefelverbindungen des Antimons lösen sich in heifser concentrirter Salzsäure stets als Chlorür, $Sb\ Cl_3$, auf. Enthielt die Verbindung mehr Schwefel, als dem Dreifach-Schwefelantimon entspricht, so bleibt dieser Mehrgehalt, bei längerer Digestion mit Salzsäure, rein zurück; durch seine Wägung ermittelt man die Zusammensetzung der Schwefelverbindung.

Trennung des Antimons vom Zinn.

H. Rose hat ferner die von ihm früher angegebne und im Jahresber. f. 1847 u. 1848, S. 969 f. beschriebene Methode der Trennung des Antimons vom Zinn neuerdings insofern verbessert, als er jetzt, wegen der nicht völligen Unlöslichkeit des antimons. Natrons in Wasser, zur Trennung des letzteren vom Zinnoxyd-Natron verdünnten Weingeist anwendet. Die mit überschüssigem Natronhydrat im Silbertiegel einige Zeit in glühendem Flufs erhaltenen Oxyde beider Metalle werden mit Wasser aufgeweicht, in ein Becherglas gespült, und die Flüssigkeit mit ⅓ ihres Volums Alkohol von 0,83 spec. Gew. vermischt, worin das zinns. Natron vollständig gelöst bleibt, während sich das antimons. Natron leicht absetzt. Letzteres wird anfangs mit einer Mischung von gleichen Vol. Alkohol und Wasser, zuletzt mit einer solchen aus 3 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser so lange ausgewaschen, bis das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat mit Schwefelwasserstoff kein Schwefelzinn mehr fallen läfst. Dem verdünnten Weingeist setzt man zweckmäfsig etwas kohlens. Natron zu.

Trennung des Antimons, Zinns und Arsens.

Die Trennung des Antimons, Zinns und Arsens geschieht nach H. Rose, indem man sie mittelst starker Salpetersäure in Oxyde verwandelt und diese im Silbertiegel mit dem 8- bis 9 fachen Gewicht Natronhydrat schmilzt. Durch verdünnten Weingeist scheidet man, wie oben angegeben, das antimons. Natron ab. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt, und die Schwefelmetalle auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt. (Entsteht in dem Filtrat nach längerem Stehen

und Erwärmen mit Schwefelwasserstoff noch eine Fällung, so ist diese nur Schwefelarsen, welches für sich gesammelt wird.) Das Schwefelzinn wird (wie S. 593 angegeben) vom Schwefelarsen durch Erhitzen in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas getrennt, und das erstere durch Rösten in Zinnoxyd, das letztere durch Salzsäure und chlors. Kali in Arsensäure übergeführt.

Blei.

Zur rascheren Bestimmung von Blei in sehr kleinen Quantitäten schlägt Horsford (1) vor, gleiche Volume von Bleizuckerlösungen mit stufenweise abnehmendem Bleigehalt (0,1 — 0,01 — 0,001 — 0,0001 — 0,00001 Grm.) mit Schwefelwasserstoff auszufällen, und das Volum des Niederschlags zu vergleichen mit dem des Schwefelbleis, welches aus einer bestimmten Quantität der zu untersuchenden, mit etwas essigs. Kali versetzten Lösung durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt wird. Giebt die Flüssigkeit, ohne Concentration, keine Fällung, so enthält sie weniger als $\frac{1}{100000}$ Blei; sie wird dann auf ein bestimmtes Volum verdampft und wieder geprüft; bei Gegenwart von organischen Materien verdampft man zur Trockne, glüht, löst in Salpetersäure, und versetzt die auf ein bestimmtes Volum verdünnte Lösung mit etwas essigs. Kali.

Ebelmen (2) hat die Anwendung des Schwefelwasserstoffs auf trocknem Wege zur quantitativen Trennung einiger Metalle vorgeschlagen, eine Trennung, welche gleichzeitig auf der verschiedenen Löslichkeit der gebildeten Schwefelmetalle und auf ihrer verschiedenen Flüchtigkeit beruht. Die von ihm ausgeführten Versuche erstrecken sich auf folgende Metalle.

Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt.

Behufs der Trennung des Mangans vom Nickel und Kobalt bringt man das gewogene Gemenge der Oxyde in ein Schiffchen von Porcellan oder Platin, erhitzt dieses

(1) Chem. Gaz. 1849, 297. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXV, 92; J. pharm. [3] XV, 266; J. pr. Chem. XLVI, 305; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 329; Pharm. Centr. 1849, 169; Chem. Gaz. 1849, 82.

in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas bis zum Dunkelrothglühen, und läfst die Schwefelmetalle im Schwefelwasserstoffstrom erkalten. Bei mehrstündiger Digestion derselben mit kalter verdünnter Salzsäure wird nur das Mangan aufgelöst; die Schwefelverbindungen des Nickels und Kobalts bleiben manganfrei zurück. — Die Trennung des Mangans vom Zink gelingt nicht in dieser Weise, da sich Schwefelzink in verdünnter Salzsäure löst und Essigsäure stets manganhaltiges Schwefelzink zurückläfst; bekanntlich gelingt die Trennung beider sehr gut mittelst Schwefelwasserstoff in essigs. Lösung.

Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt.

des Mangans vom Zink.

Ein Gemenge von Schwefeleisen und Schwefelkobalt (durch Erhitzen ihrer Oxyde in Schwefelwasserstoff dargestellt) giebt an Salzsäure, selbst wenn diese concentrirt angewendet wird, fast kein Eisen ab, wefshalb dieses Verfahren zur Trennung dieser beiden Metalle nicht anwendbar ist; war das Eisenoxyd manganhaltig, so bleibt das Mangan stets theilweise beim Schwefeleisen zurück.

des Eisens vom Kobalt.

Verbindungen der Arsensäure mit Eisenoxyd werden, in Schwefelwasserstoffgas erhitzt, vollständig in Schwefelmetalle verwandelt; das Schwefelarsen verflüchtigt sich, das Schwefeleisen bleibt arsenfrei zurück. Ebelmen vermuthet, dafs auf diesem Wege auch die Trennung der Arsensäure von den Oxyden des Nickels, Zinks, Kupfers und Bleis gelingen würde. — Auch aus einem Gemenge von Arsensäure mit Zinnoxyd und selbst einer Legirung beider läfst sich durch Erhitzen in Schwefelwasserstoff alles Arsen als Schwefelarsen verflüchtigen, während Schwefelzinn bleibt, das durch Rösten in Zinnoxyd übergeführt wird. — Auch H. Rose (1) empfiehlt zur Trennung von Arsen und Zinn, ihre Schwefelmetalle in einem Strom von Schwefelwasserstoff zu erhitzen, und das sich vollständig verflüchtigende Schwefelarsen in Ammoniak aufzufangen.

des Eisens und mehrerer anderer Metalle vom Arsen.

des Zinns vom Arsen.

(1) In der S. 584 angeführten Abhandlung.

Trennung des Nickels vom Kobalt.

Wöhler (1) fällt behufs der Trennung des Nickels vom Kobalt das letztere, nach der Abscheidung des Nickels nach der Methode von Liebig (2), mittelst möglichst neutralen salpeters. Quecksilberoxyduls aus, welches man der sorgfältig mit Salpetersäure neutralisirten (oder auch noch alkalischen) Lösung des Kaliumkobaltcyanids zusetzt. Der weifse, alles Kobalt als Quecksilberkobaltcyanid enthaltende, leicht auszuwaschende Niederschlag hinterläfst bei dem Glühen unter Luftzutritt schwarzes Kobaltoxyd.

Quecksilber.

Marignac (3) hat gefunden, dafs die Bestimmung des Quecksilbers, bei Untersuchung der Verbindungen seiner Oxyde mit den Säuren des Stickstoffs, sicherer in der Form von Oxyd geschieht, als durch Reduction mittelst Zinnchlorür oder unterphosphoriger Säure. Man erhitzt das Salz in einer Glasröhre, deren eines, in eine Spitze ausgezogenes Ende in Wasser taucht, während das andere mit einem Gasometer in Verbindung steht, mittelst dessen man, so lange erhitzt wird, trockne Luft durchleitet, wodurch man leicht die völlige Zersetzung des Salzes erreicht, ohne die hierzu nöthige Temperatur zu übersteigen.

Analyse von Aschen im Allgemeinen.

H. Rose (4) hat die von ihm bei Untersuchung von Aschen befolgte Methode ausführlich beschrieben. Wir haben dem im Jahresber. f. 1847 und 1848, S. 977 hierüber Mitgetheilten zuzufügen, dafs die Bestimmung der Phosphorsäure in dem salzs. Auszug der Kohle mittelst metallischen Quecksilbers und Salpetersäure (nach dem S. 567 beschriebenen Verfahren) geschieht. Die phosphors. Salze werden vor der Auflösung in Salpetersäure durch Ammoniak ausgefällt; oder der salzs. Auszug wird, wenn keine Schwefelsäure vorhanden ist, geradezu eingedampft, die trockne Masse mit Salpetersäure befeuchtet, und die von etwa vorhandener Kieselerde abfiltrirte Auflösung mit

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 256. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 971. — (3) In der S. 285 angef. Abhandl. — (4) Pogg. Ann. LXXVI, 324; Pharm. Centr. 1849, 393. 401; J. pr. Chem. XLVIII, 38; Phil. Mag. [3] XXXV, 15.

metallischem Quecksilber und Salpetersäure behandelt. — Die bei der völligen Einäscherung der durch Wasser und Säuren erschöpften Kohle in einem Strom von Sauerstoffgas sich zeigenden Uebelstände (Zusammenschmelzen der Asche mit dem Tiegel und Verflüchtigen von phosphors. Alkali) sucht Rose jetzt in folgender, von Fleitmann erdachten Weise zu beseitigen. Die Kohle wird mit einer concentrirten Auflösung von Platinchlorid befeuchtet, und Anfangs in einem Porcellantiegel gelinde erhitzt, dann auf einem concaven Platindeckel geglüht (1). Die Kohle verglimmt langsam; die völlige Einäscherung wird durch Umrühren (2) und erforderlichen Falls durch nochmaliges Befeuchten mit Platinchlorid beschleunigt. Der erhaltene aschgraue Rückstand wird in einem Wasserstoffstrom geglüht, um die entstandenen Doppelverbindungen der alkalischen Chlormetalle mit Platinchlorid gänzlich zu zersetzen, dann mit Salzsäure digerirt, und das Filtrat wie der salzs. Auszug der Kohle analysirt. Der ungelöste, aus Platin, Sand und Kieselerde bestehende Rückstand wird entweder zuerst mit kohlens. Natron gekocht (zur Entziehung von Kieselerde), und dann Platin und Sand mittelst Königswasser getrennt; oder das Platin wird zuerst mit Königswasser ausgezogen und dann der Rückstand mit kohlens. Natron (nicht mit ätzendem Alkali) behandelt.

Analyse von Aschen im Allgemeinen.

Ueber die Form, in welcher die unorganischen Verbindungen in vegetabilischen und animalischen Stoffen enthalten sind, hat sich H. Rose (3) die nachstehenden Ansichten gebildet. Der Assimilationsprocefs der unorganischen Verbindungen gehe bei Pflanzen und Thieren in verschiedener und ganz entgegengesetzter Weise vor sich.

(1) Das Verbrennen von Kohle mit fein zertheiltem Platin geht nur dem äufsern Anschein nach bei niedrigerer Temperatur vor sich; wo das Platin der Kohle Sauerstoff zuführt, ist Rothglühhitze vorhanden. — (2) Das Umrühren bei dem Einäschern ist, wie schon Th. Saussure erinnerte, nachtheilig. (3) Pogg. Ann. LXXVI, 305; Pharm. Centr. 1849, 179; J. pr. Chem. XLVIII, 36; Berl. Acad. Ber. 1848, December; Phil. Mag. [3] XXXV, 1; Instit. 1849, 175.

Analyse von Aschen im Allgemeinen.

Der Pflanze werden die unorganischen Stoffe im oxydirten Zustande zugeführt, aber während ihres Wachsthums finde, namentlich in den grünen Theilen, ein Desoxydationsprocefs statt, der sich nicht blofs auf die Kohlensäure, sondern auch auf die unorganischen Verbindungen erstrecke und dessen Intensität in denjenigen Organen der Pflanze am geringsten sei, die in näherer Beziehung zu dem Boden stehen, in denen also die Desoxydation erst begonnen habe. In dem Mafse, als der Desoxydationsprocefs in der lebenden Pflanze fortschreite, verwandeln sich wahrscheinlich die phosphors. Salze in nicht oxydirte Verbindungen, aus zusammengesetzten, jedenfalls Phosphor enthaltenden Radicalen mit Metallen der Alkalien und Erden bestehend. Daher enthalten solche Pflanzentheile, wie Samen, deren Bestandtheile am längsten den desoxydirenden Einflüssen ausgesetzt waren, die gröfste Menge nicht oxydirter Stoffe, während die krautartigen Theile verhältnifsmäfsig arm daran seien. Diese desoxydirten Stoffe seien nach dem Verkohlen der organischen Substanz in Wasser und Salzsäure unlöslich, und defshalb in der damit erschöpften Kohle enthalten. Rose nennt solche organische Substanzen, deren unorganische Bestandtheile ganz oxydirt sind, *teleoxydische* Körper; Erbsen-, Raps- und Weizenstroh, so wie mehrere thierische Stoffe gehören nach ihm in diese Klasse. Solche organische Stoffe, deren unorganische Bestandtheile theilweise in oxydirtem, theilweise in desoxydirtem Zustande vorhanden seien, bezeichnet er als *meroxydische* Körper; Erbsen, Raps und Weizen seien solche. Ganz *anoxydische* Körper, d. h. solche, deren Kohle durch Auflösungsmittel gar nichts entzogen werden kann, wurden weder in vegetabilischen noch in animalischen Stoffen aufgefunden. Bei dem Ernährungsprocefs der Thiere werden durch den zugeführten Sauerstoff die Elemente der meroxydischen Substanzen der vegetabilischen Nahrungsmittel oxydirt, folglich auch die darin enthaltenen Verbindungen der „hypothetischen phosphorhaltigen Radicale mit Metallen“. Daher komme es, dafs

Analyse von Aschen im Allgemeinen.

in dem Blut, als dem Stoff, aus welchem die übrigen Theile des Körpers ergänzt werden, zwar schon vollständig oxydirte Salze enthalten sein können, nebenbei aber noch viel von jenen hypothetischen Verbindungen vorhanden sein müsse. Das Blut sei eine meroxydische Substanz, ebenso die Kuhmilch und das Eigelb der Hühnereier. Die Excremente, die Knochen, die Galle und das Eiweifs der Hühnereier seien dagegen teleoxydische Körper. — In Zukunft, meint H. Rose, werde man vielleicht die Namen anoxydische, meroxydische und teleoxydische Substanzen nur auf die Körper beziehen, deren unorganische Bestandtheile wesentlich aus phosphors. Salzen im desoxydirten, theilweise oxydirten und ganz oxydirten Zustande bestehen. Dann werde man das Blut eine anoxydische, das Fleisch jedenfalls aber eine meroxydische Substanz nennen. — Diese von Rose versuchte Klassificirung sowie die seinen Ansichten zu Grunde liegende Untersuchungsmethode wird wohl nicht beibehalten werden können. Wären die unorganischen Stoffe in so verschiedener Weise in einem vegetabilischen oder thierischen Stoffe enthalten, so würde wohl ihr Zustand, wenn durch Einäscherung, auch durch Verkohlung so geändert werden, dafs aus der Untersuchung der verkohlten Substanz nicht auf die unverkohlte Substanz geschlossen werden könnte. Aber abgesehen hiervon hat Strecker (1) gefunden, an H. Rose mitgetheilt und der Letztere (2) bestätigt, dafs das Chlornatrium sowohl wie andere Salze, welche organischen Substanzen vor der Verkohlung zugesetzt worden (also dem Vegetationsprocefs nicht ausgesetzt waren), von der Kohle ebenso hartnäckig zurückgehalten werden können, als die (nach Rose's Ansicht) desoxydirten phosphors. Salze (3). Die Berichterstattung hierüber gehört dem folgenden Jahresberichte zu. — Hinsicht-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 339. — (2) Pogg. Ann. LXXIX, 398. — (3) Auch Lehmann's (Lehrb. der physiol. Chemie, 2. Aufl., I, 416) Urtheile und Hoffnungen sind hiernach unbegründet.

lich der Resultate der einzelnen Analysen vergl. bei Thierchemie und Agriculturchemie.

Analyse von Blutasche.

F. Verdeil (1) hat bei der Analyse von Blutasche folgendes Verfahren eingehalten. Er verkohlt das Blut zuerst in einer Porcellanschale, bis keine empyreumatischen Dämpfe mehr entweichen, äschert die gepulverte poröse Kohle alsdann in der Muffel ein, und erhitzt die Asche zuletzt mit salpeters. Ammoniak, das unter Befeuchten mit Wasser nach und nach zugesetzt wird. Die Kohle verbrennt hierdurch vollständig und die kohlens. Salze gehen in salpeters. über, wodurch eine vollständigere Trennung der in Wasser löslichen Bestandtheile von den darin unlöslichen bewerkstelligt wird. Digerirt man eine so bereitete Blutasche mit Wasser und filtrirt, so erhält man eine vollkommen neutrale Lösung, welche phosphors., salpeters. und schwefels. Alkalien, sowie Chlormetalle und phosphors. Magnesia enthält, während phosphors. Kalk und Eisenoxyd zurückbleiben. In der wässrigen Auflösung wird alles Chlor und die Phosphorsäure mittelst salpeters. Silberoxyds ausgefällt. Der Niederschlag hinterläfst bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure das Chlorsilber; aus dem Filtrat wird mit Chlorkalium das Silber ausgefällt, und die Phosphorsäure entweder aus dem erhaltenen Chlorsilber berechnet oder als phosphors. Magnesia-Ammoniak niedergeschlagen. Aus der Flüssigkeit, welche die Alkalien enthält, wird mittelst Chlorbaryum der Silberüberschufs und die Schwefelsäure entfernt, dann durch kohlens. Ammoniak und Ammoniak Baryt und Kalk gefällt, das Filtrat verdampft und der Rückstand geglüht. Er hinterläfst bei Behandlung mit Wasser die Magnesia, während die Alkalien sich auflösen; sie werden wie gewöhnlich bestimmt. Ebenso wird in dem in Wasser unlöslichen Theil der Asche das Eisenoxyd, der Kalk und die Phosphorsäure nach bekannten Methoden bestimmt. Zur Ermittelung des Kalks, der

(1) In der S. 530 angef. Abhandlung.

Schwefel- und Kohlensäure werden besondere Quantitäten der Asche verwendet.

Analyse von Fleischasche.

Fr. Keller (1) verfährt zur Darstellung und Analyse der Asche thierischer Substanzen (namentlich des Fleischs) in nachstehender Weise. Er kocht die Thierstoffe wiederholt mit Wasser aus, und trennt die Flüssigkeit von dem Rückstand durch Pressen. Sie wird verdampft, der Verdampfungsrückstand in einer Porcellanschale verkohlt, die gepulverte Kohle mit Wasser ausgekocht, und das Ungelöste in der Muffel vollständig eingeäschert. Der ausgekochte und ausgepresste Fleischrückstand wird nach dem Trocknen ebenfalls verkohlt, und die Kohle im zerriebenen Zustande einige Tage mit starker Salpetersäure behandelt, worauf sie in der Muffel sehr leicht verbrennt. Die salpeters. Lösung wird eingedampft, und der geglühte Rückstand wiederholt mit salpeters. Ammoniak erhitzt, bis alle Kohle verschwunden ist. — Die so erhaltenen Aschen werden mit dem 3- bis 4fachen Volum geschmolzenen Barythydrats innig gemengt und geglüht. Aus der wässrigen Lösung der geglühten Masse wird durch Schwefelsäure oder kohlens. Ammoniak der Baryt entfernt, und die Alkalien im Filtrat bestimmt. Der in Wasser unlösliche Theil, welcher alle Phosphorsäure enthält, wird in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, der etwa sich abscheidende schwefels. Baryt bestimmt, durch essigs. Ammoniak das phosphors. Eisenoxyd abgeschieden, und aus der essigs. Lösung die gesammte Phosphorsäure durch essigs. Bleioxyd gefällt. Nach der Zerlegung des ausgewaschenen phosphors. Bleioxyds mittelst Schwefelammonium fällt man aus dem Filtrat die Phosphorsäure mittelst schwefels. Magnesia. Aus der vom phosphors. Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man den Baryt- und Bleioxydgehalt mittelst Schwefelsäure, verdampft das Filtrat (aus welchem man die letzten Spuren

(1) In der S. 532 angef. Abhandlung.

von Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff entfernt hat), und bestimmt darin Kalk und Magnesia nach bekannten Methoden.

Analyse von Pflanzenasche.

Th. Way und G. Ogston (1) haben bei Ausführung der zahlreichen von ihnen publicirten Aschenanalysen (2) vegetabilischer Stoffe das folgende Verfahren eingehalten. Die Substanz wurde in einer grofsen Platinschale verbrannt, und dann darin in dunkler Rothglühhitze unter Umrühren (3) mit einem Platindraht so weit als thunlich eingeäschert. Zur Bestimmung des Chlors, der Schwefel- und Kohlensäure wurden besondere Mengen verwendet. Aschen, welche reich an Kieselerde oder Kohle waren, wurden mit dem gleichen Gewicht salpeters. Baryt gemengt und nach und nach in einen grofsen erhitzten Platintiegel eingetragen, wodurch die Asche vollkommen weifs und durch Salzsäure leicht zersetzbar wurde. Die Kieselerde wurde nun wie gewöhnlich abgeschieden, und der etwa vorhandene schwefels. Baryt dabei in Rechnung gebracht. Von der nach dem Abfiltriren der Kieselerde erhaltenen Flüssigkeit verwendeten sie einen Theil zur Bestimmung der Alkalien (mittelst Barytwasser, kohlens. und ätzendem Ammoniak u. s. w.); den anderen Theil fällten sie mit wenig überschüssiger Schwefelsäure aus (aus dem Gewicht des erhaltenen schwefels. Baryts berechnen sie, da die Quantität des angewendeten salpeters. Baryts bekannt war, die Menge des ihm etwa anhängenden schwefels. Kalks). In einem Theil des Filtrats wurde durch essigs. Ammoniak das phosphors. Eisenoxyd, dann der Kalk und zuletzt die Magnesia ausgefällt; in dem andern Theil wurde, nachdem die Flüssigkeit nahezu mit Ammoniak neutralisirt, mit essigs. Ammoniak und freier Essigsäure versetzt war, die Phosphorsäure in der Weise ausgefällt und bestimmt, wie S. 571 angegeben ist. Bei Aschen, die nur wenig Kieselerde oder Kohle enthielten, wurde dieselbe Methode be-

(1) Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England VIII, part 1. — (2) Vergl. diesen Jahresber. bei Agriculturchemie. — (3) Vergl. S. 595.

folgt, jedoch ohne die Verpuffung mit salpeters. Baryt. — Way und Ogston haben, in Folge der Zweifel, die nach dem Erscheinen von Rose's Untersuchungen über die Aschenbestandtheile thierischer und vegetabilischer Substanzen über die Richtigkeit der von ihnen erhaltenen Resultate sich erhoben, eine Reihe von Versuchen angestellt, aus welcher sie den Schlufs ziehen, dafs bei ihrer Einäscherungsweise, aufser Schwefel, kein anderes wesentliches Element durch Verflüchtigung verloren gehe.

Analyse von Pflanzenasche.

Caillat (1) giebt an, es sei ihm gelungen, krautartigen Gewächsen (Klee, Lucerne, Esparsette) durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure die unorganischen Bestandtheile so vollständig zu entziehen, dafs die leicht verbrennliche rückständige Masse auf 10 Grm. angewendeten Vegetabils nur 18 bis 22 Milligrm. aus Kieselerde und Eisenoxyd bestehender Asche hinterlasse. Diese Behandlungsweise liefere aufserdem eine gröfsere Menge von Aschenbestandtheilen, namentlich von Schwefelsäure, als man durch Einäscherung derselben Pflanze gewinnen könne.

C. Bischof (2) macht darauf aufmerksam, dafs bei einigen der üblichen Methoden zur Analyse von Aschen der Gehalt an Natron gröfser ausfallen könne, als er in der Wirklichkeit sei. Er schreibt diese Fehlerquelle, wie dies auch schon Andere, namentlich Erdmann (3) thaten, zum Theil dem Umstand zu, dafs kohlens. Baryt bei Gegenwart von viel Salmiak etwas löslich sei und mit diesem in der Siedehitze Chlorbaryum und kohlens. Ammoniak bilde; ersteres gebe dann wie Chlornatrium mit Platinchlorid ein leicht lösliches Doppelsalz. Defshalb seien die alkalischen Chlorüre (die man durch Ausfällung der salzs. Lösung der Asche mit Barytwasser, Entfernen des Barytüberschusses mit Ammoniak und kohlens. Ammoniak und Verdampfen

(1) Compt. rend. XXIX, 137; Instit. 1849, 249; Phil. Mag. [3] XXXV, 309; Dingl. pol. J. CXIV, 423. — (2) J. pr. Chem. XLVII, 193. 208; Pharm. Centr. 1849, 681. — (3) Ann. Ch. Pharm. LIV, 353.

Analyse von Pflanzenasche.

des Filtrats erhalte) stets nach der Verflüchtigung des Salmiaks von Neuem auf einen Gehalt an alkalischen Erden und namentlich an Chlorbaryum zu prüfen. Ein weiterer Grund zu einem fehlerhaften Resultat liege in einer nicht sorgfältigen Beachtung aller der Vorsichtsmafsregeln, welche eine vollständige Trennung des Kalis vom Natron mittelst Platinchlorid bedingen. — Bischof beobachtete ferner, dafs die Asche von Hölzern das Natron in einer Verbindung enthält, aus welcher es nicht durch Wasser, wohl aber durch Salzsäure ausgezogen werden kann. Es beruht dies ohne Zweifel auf der Bildung von unlöslichen phosphors. und kohlens. Doppelsalzen. Die Existenz der ersteren ist von H. Rose (vergl. S. 232) aufser Zweifel gesetzt worden; auch unlösliche kohlens. Doppelsalze, welche neben Kalk Alkali enthalten, existiren.

Analyse von Ackererde.

F. Schulze (1) hat einen nahezu 6 Druckbogen anfüllenden Auszug einer Abhandlung über die von ihm angewendeten Methoden zur »Untersuchung von Ackererden auf ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften und Bestandtheile« publicirt. Er widmet darin dem mechanischen Theil der Bodenzerlegung, der Ermittelung der »Hygroscopicität«, der wasserhaltenden Kraft, des absoluten Gewichts eines Cubikfufses der feuchten und trocknen Erde und ihres wirklichen specifischen Gewichts gröfsere Aufmerksamkeit als bisher geschehen; der chemische Theil enthält einige dem Verfasser eigenthümliche Methoden, welche aus dem Bestreben hervorgegangen sind, den zu einer Bodenuntersuchung erforderlichen Zeitaufwand in Einklang zu bringen mit dem Werth der erzielten Resultate. Es genügt wohl, wenn wir anführen, dafs Schulze den in einer Ackererde als Humus enthaltenen Kohlenstoff ermittelt durch Erhitzen derselben mit zweifach-chroms. Kali und Messen der über Wasser, das mit Kohlensäure gesättigt ist, aufgefangenen gasförmigen Zersetzungsproducte. Zur Bestim-

(1) J. pr. Chem. XLVII, 241.

mung des Eisenoxyds schlägt Schulze vor, die Farbe des salzs. Auszugs der geglühten Erde zu vergleichen mit derjenigen einer Eisenchloridlösung von bestimmtem Gehalt, bei gleichem Volum. Wir müssen in Betreff der Einzelnheiten des Verfahrens auf die Abhandlung verweisen.

Bestimmung organischer Materien im Wasser.

Forchhammer (1) schlägt vor, mittelst einer Auflösung von übermangans. Kali die Quantität von organischer Materie zu bestimmen, die in Quellwassern enthalten ist. Man soll davon dem zum Sieden erhitzten Wasser solange zusetzen, als die rothe Färbung wieder verschwindet, worauf man durch Vergleichung der Farbe der erkalteten Flüssigkeit mit der von destillirtem Wasser, das man nach und nach mit derselben Lösung von übermangans. Kali versetzt hat, den zugesetzten Ueberschufs ermittelt. Dieses Verfahren hat den von Forchhammer selbst anerkannten Fehler, dafs die vorhandene organische Materie, je nach ihrer Natur, verschiedene Mengen des Oxydationsmittels erfordert, und dafs auch andere Körper unorganischer Natur, wie Eisenoxydulsalze, die in dem zu untersuchenden Wasser vorhanden sein können, reducirend auf das übermangans. Salz einwirken.

Zucker und Stärkmehl.

H. Fehling (2) hat eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Zucker und Stärkmehl beschrieben, welche sich auf das von Trommer und Barreswil beobachtete Verhalten von Traubenzucker zu alkalischer Kupferoxydlösung stützt. Sie wurde von Fehling zu technischen Zwecken, zur Bestimmung des Zuckers in Rüben, im Traubensaft und im Harn, sowie des Stärkmehls in den Kartoffeln und im Getreide angewendet, und ist hierzu auch ganz geeignet. Dasselbe Verfahren ist auch von Schwarz (3) zur Bestimmung des Stärkmehls empfohlen worden. — Die hierzu nöthige alkalische Kupferoxydlösung bereitet man sich,

(1) Instit. 1849, 383; Chem. Gaz. 1849, 407. — (2) Roser's und Wunderlich's Arch. f. physiol. Heilk. 1848, 64; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 106; Pharm. Centr. 1850, 244; Chem. Gaz. 1850, 93. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXX, 54; Pharm. Centr. 1849, 444.

Zucker und Stärkmehl.

nach Fehling, am zweckmäfsigsten durch Vermischen einer Auflösung von 40 Grm. krystallisirtem Kupfervitriol in 160 Grm. Wasser mit einer solchen von 160 Grm. neutralem weins. Kali in wenig Wasser und 600 bis 700 Grm. Aetznatronlauge von 1,12 spec. Gew. Die Mischung wird auf 1154,4 Cubikcentimeter bei 15° verdünnt. Ein Liter der so bereiteten Kupferoxydlösung enthält 34,650 Grm. Kupfervitriol und erfordert zur Reduction 5 Grm. trocknen Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$), oder 10 Aeq. Kupfervitriol (1247,5) werden durch 1 Aeq. Traubenzucker (180) zu Oxydul reducirt (34,650 : 5 = 1247,5 : 180 oder = 6,93 : 1). 10 Cubikcentimeter der Kupferlösung entsprechen also 0,050 Grm. getrocknetem Traubenzucker. Bei der Untersuchung einer zuckerhaltenden Flüssigkeit verdünnt Fehling ein bestimmtes Gewicht (in Grm.) derselben bis zu dem 10- oder 20fachen Volum in Cubikcentimetern, so dafs sie höchstens 1 pC. Zucker enthält; 10 Grm. Traubensaft bringt man z. B. auf das Volum von 200 Cubikcentimetern. Andererseits werden 10 Cubikcentimeter der Kupferlösung mit 40 Cubikcentimetern Wasser verdünnt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und solange von der Zuckerlösung zugefügt, bis alles Kupfer gerade reducirt ist. Je näher man diesem Punkt kommt, desto reichlicher und röther ist der Niederschlag und desto schneller setzt er sich ab; eine Probe des Filtrats darf weder mit Schwefelwasserstoff, noch, nach dem Ansäuern, mit Ferrocyankalium eine Reaction auf Kupfer andeuten (1). Enthält das Filtrat überschüssigen Zucker, so zeigt es bald eine gelbliche Färbung. Da das Kupfersalz augenblicklich und in entsprechender Menge durch den Zucker reducirt wird, so ist ein längeres Kochen der Lö-

(1) Kersting (Ann. Ch. Pharm. LXX, 252) wendet hierzu zweckmäfsig ein mit concentrirter Lösung von Blutlaugensalz getränktes und nachher getrocknetes Papier an. Auf dieses legt man einen schmalen doppelten Streifen Filtrirpapier, und betupft denselben mit einem Tropfen der trüben Flüssigkeit. Das gelöste Kupferoxyd dringt durch und erzeugt einen rothen Fleck.

Zucker und Stärkmehl.

sung nicht erforderlich, wenn sie immer im Kochen oder nahe beim Kochen erhalten wird. Um Rohrzucker in dieser Weise zu bestimmen, mufs derselbe durch mehrstündige Erwärmung mit Schwefel- oder Weinsäure in Traubenzucker verwandelt werden; dasselbe gilt für das Stärkmehl. Um zu sehen, ob die Umwandlung vollständig ist, stellt man von Zeit zu Zeit eine Probe an, bis die verbrauchten Mengen sich gleichbleiben. 100 Th. Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) entsprechen 95 Th. Rohrzucker ($C_{12}H_{11}O_{11}$) und 90 Th. Stärkmehl ($C_{12}H_{10}O_{10}$). — Pektin, Gerbstoff, Schleim ändern die nach dieser Methode zu erlangenden Resultate nicht; mit Bleiessig gefällter Traubensaft giebt denselben Zuckergehalt wie vor der Fällung; roher Aepfelsaft giebt dagegen etwas mehr Zucker, als wenn er, vor der Probe, mit Bleiessig gefällt war. — Schwarz bereitet die Kupferlösung durch Auflösen von 50 Grm. saurem weins. Kali, 20 Grm. wasserfreiem kohlens. Natron und 40 Grm. Kalihydrat in 200 Cubikcentim. Wasser und von 30 Grm. Kupfervitriol in 100 C.C. Wasser; die gemischten Flüssigkeiten werden auf 500 C.C. verdünnt. Fehling zeigte indessen, dafs die so erhaltene Kupferlösung sich am Sonnenlicht augenblicklich, im Tageslicht nach einiger Zeit und auch beim Erwärmen unter Abscheidung von Kupferoxydul zersetzt, was ihre Unbrauchbarkeit zu diesen Bestimmungen beweist. Die nach Fehling's Vorschrift bereitete Kupferlösung halte sich 2 Jahre unverändert, und zersetze sich auch bei längerem Kochen nicht.

Milchzucker.

Poggiale (1) hat zur Ermittelung des Gehalts der Milch an Milchzucker die Anwendung des eben beschriebenen Verfahrens vorgeschlagen. 20 Cubikcentim. seiner, aus 10 Th. Kupfervitriol, 10 Th. Weinstein, 30 Th. Kalihydrat und 200 Th. Wasser bereiteten (und mittelst Milchzucker, nicht mit Rohr- oder Traubenzucker titrirten)

(1) Compt. rend. XXVIII, 505; Instit. 1849, 154; J. pharm. [3] XV, 411; J. chim. méd. [3] V, 364; J. pr. Chem. XLVII, 134; Pharm. Centr. 1849, 453.

Milchzucker. Probeflüssigkeit entsprechen 0,200 Grm. Milchzucker. Man versetzt 50 bis 60 Grm. Milch mit einigen Tropfen Essigsäure, erwärmt auf 50 bis 60°, filtrirt, und verwendet die so erhaltenen (auf 1000 Grm. Milch durchschnittlich 923 Grm. betragenden) Molken zur Milchzuckerbestimmung. 1000 Grm. Molken enthalten, nach Poggiale, im Mittel 57 Grm. Milchzucker, und 1000 Grm. Milch enthalten im Mittel von 10 Analysen 43,8 Butter, 52,7 Milchzucker, 38,0 Caseïn, 2,7 Salze und 862,8 Wasser. — Auch mittelst des Soleil'schen Saccharimeters läfst sich nach Poggiale (1) der Gehalt der Milch an Milchzucker sicher bestimmen. Man klärt hierzu die von Fett und Caseïn wie oben angegeben befreiten Molken durch Zusatz von etwas essigs. Bleioxyd und Abfiltriren des gebildeten Niederschlags. Ueber diese optische Probe der Milch und die ähnliche von A. Becquerel zur Bestimmung des Albumins im Blut vergl. S. 127; über die saccharimetrischen Methoden von Clerget S. 122.

Organische Basen. Riegel (2) hat Reactionsversuche mit einer grofsen Anzahl natürlicher organischer Basen angestellt und ausführlich beschrieben. Wir müssen in Betreff derselben auf die keinen Auszug gestattende Abhandlung verweisen.

Schwefels. Cinchonin im schwefels. Chinin. O. Henry (3) hat das von ihm vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung von schwefels. Cinchonin in schwefels. Chinin (4) in folgender Weise abgeändert. Man zerreibt 10 Grm. einer Mittelprobe des verdächtigen schwefels. Chinins mit 4 Grm. essigs. Baryt und 60 Grm. Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure. Das Gemenge erstarrt nach einigen Augenblicken zu einer voluminösen Masse von seidenglänzenden Nadeln, die man sorgfältig und rasch zwischen feiner Leinwand oder Flanell auspreſst. Die trübe, alles Cinchonin als essigs. Salz enthal-

(1) Compt. rend. XXVIII, 584; Instit. 1849, 145; J. pharm. [3] XV, 413; J. pr. Chem. XLVII, 349. — (2) Arch. Pharm. [2] LVIII, 274. — (3) J. pharm. [3] XVI, 327. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 988.

tende Flüssigkeit wird, nach der Filtration, in einem Kolben mit dem doppelten Volum 35 grädigen Alkohols vermischt, ein kleiner Ueberschufs von Schwefelsäure zugefügt und von neuem filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit einem entschiedenen Ueberschufs von Ammoniak, und kocht einen Augenblick. Es scheiden sich hierdurch krystallinische Flocken ab, von reinem Cinchonin, das, nach theilweisem Erkalten der Flüssigkeit, auf einem gewogenen Filter gesammelt und seinem Gewicht nach bestimmt wird. Dieses Verfahren liefert den Cinchoningehalt etwas zu gering. Eine Beimischung von 1 bis 2 pC. schwefels. Cinchonin hält Henry nicht für eine Verfälschung des schwefels. Chinins, da sich dasselbe bei der Fabrikation im Grofsen kaum ausschliefsen lasse. — Henry überzeugte sich, dafs sein Verfahren Resultate liefert, die in Uebereinstimmung stehen mit den nach der Liebig'schen Prüfungsweise (mittelst Aether und Ammoniak) erhaltenen.

Schwefels. Cinchonin im schwefels. Chinin.

Nach Lebel (1) läfst sich eine Fälschung des Wachses durch (selbst $\frac{1}{10}$) Stearin an dem Niederschlag erkennen, welchen dasselbe in 2 Theilen Oel aufgelöst und mit Wasser geschüttelt auf Zusatz von Bleiessig giebt. Der Niederschlag sei dann in besonderem Grade fest.

Stearin in Wachs.

A. Guillermond (2) empfiehlt folgendes, das von Merck (3) angegebene wohl nicht an Genauigkeit erreichende Verfahren zur Prüfung des Opiums auf seinen Gehalt an Morphin. Man zerreibt 15 Grm. des Opiums mit 60 Grm. 71 grädigen Alkohols, prefst das Mark in Leinwand aus, und wiederholt dies noch einmal mit 40 Grm. Alkohol von derselben Stärke. Die vereinigten Tincturen vermischt man mit 4 Grm. Ammoniak, wo sich das Morphin nebst mehr oder weniger Narcotin nach 12 Stunden in gefärbten Krystallen an den Gefäfswänden absetzt. Man

Opiumprobe.

(1) J. chim. méd. [3] V, 403; Pharm. Centr. 1849, 751. — (2) J. pharm. [3] XVI, 17; Pharm. Centr. 1849, 720. — (3) Geiger u. Liebig's Handb. d. Pharm., 5. Aufl., I, 1189.

Opiumprobe. sammelt sie auf Leinwand, wascht sie wiederholt, zur Entfernung von mekons. Ammoniak, mit Wasser, und trennt die leichteren Narcotinkrystalle durch Vertheilen in Wasser und Decanthiren von dem sich rasch zu Boden setzenden Morphin. Eine gute Opiumsorte soll in dieser Weise 8 bis 10 pC. krystallisirtes Morphin liefern.

Indigoprobe. Reinsch (1) beurtheilt die Güte des Indigs durch den Vergleich der Intensität der Farbe einer mit Wasser verdünnten Auflösung in Schwefelsäure von bestimmtem Indiggehalt mit der Farbe einer Normallösung, die mit einer besseren Indigsorte bereitet ist.

Reaction auf Galle. M. S. Schultze (2) hat gezeigt, dafs nicht blofs Galle und die sogenannten Proteïnsubstanzen, sondern auch eine Anzahl anderer organischen Materien, wie flüssige vegetabilische oder thierische Fette, beim gelinden Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Zucker die rothe Färbung hervorrufen, auf welcher die von Pettenkofer (3) beschriebene Probe auf Galle beruht. Schultze sucht damit darzuthun, dafs man in der Anwendung dieser Probe zur Auffindung von Galle zu weit gegangen sei, und dafs sie nur dann Galle erkennen lasse, wenn man sich von der Abwesenheit von Proteïnsubstanzen überzeugt habe, was indessen von Pettenkofer selbst schon beobachtet war. Das Zersetzungsproduct, welches der Träger der rothen Farbe ist, glaubt Schultze in folgender Weise isolirt zu haben. Er versetzte mit 5 Th. Wasser verdünntes und filtrirtes Hühnereiweifs nach und nach mit concentrirter Schwefelsäure, bis der entstandene Niederschlag wieder verschwunden war, vermischte die nicht über 60° erwärmte klare Lösung mit einigen Tropfen einer concentrirten Rohrzuckerlösung, und fällte nach 10 bis 15 Minuten mit nicht überschüssigem Ammoniak. Der erhal-

(1) Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 248. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 266; Pharm. Centr. 1850, 209; J. pharm. [3] XVII, 145; Chem. Gaz. 1850, 98. — (3) Ann. Ch. Pharm. LII, 92.

tene violette Niederschlag löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe; auch in Kali und Ammoniak ist er leicht löslich; seine ammoniakalische Lösung wird durch Chlorbaryum und Bleiessig gefällt.

Reaction auf s. g. Proteïnsubstanzen.

E. Millon (1) hat gefunden, dafs eine mit etwas Wasser verdünnte Auflösung von Quecksilber in dem gleichen Gewicht concentrirter Salpetersäure in Folge ihres Gehalts an salpetrigs. Salz ein empfindliches Reagens für eine grofse Anzahl stickstoffhaltiger Thiersubstanzen abgiebt; sie werden, auch wenn eine Flüssigkeit nur $\frac{1}{100000}$ davon enthält, durch die Quecksilberlösung mehr oder weniger intensiv roth gefärbt. Sind diese Stoffe in einem Alkali oder in Schwefelsäure aufgelöst, so tritt, ohne Bildung eines Niederschlags, eine rothe Färbung auf; ihre Zersetzungsproducte durch Salpetersäure oder Chlor zeigen dagegen die Reaction nicht mehr. Die Erscheinung ist am deutlichsten, wenn man die Flüssigkeit auf 60 bis 70° oder selbst zum Sieden erhitzt.

Blutanalyse.

Fr. Hinterberger (2) hat einige Analysen mit Blut angestellt, in der Absicht, die bis jetzt zu ihrer Ausführung beschriebenen Methoden hinsichtlich der Genauigkeit der damit zu erlangenden Resultate zu vergleichen. Er giebt in seiner Abhandlung eine Beschreibung aller bekannten Methoden der Blutanalyse, und wählte von denjenigen, welche geronnenes Blut erfordern, die von Scherer (3) beschriebene, von denen, wo der Faserstoff durch Quirlen bestimmt wird, die Becquerel-Rodier'sche (4), und von denen, welche die Blutkörperchen direct bestimmen lassen, die von Höfle (5) angegebene zur Vergleichung.

Er findet, dafs der Faserstoff stets geringer ausfällt, wenn er durch Schlagen des Bluts, als wenn er durch Aus-

(1) Compt. rend. XXVIII, 40; Instit. 1849, 29; J. pr. Chem. XLVII, 350; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 349; Pharm. Centr. 1849, 185. — (2) Griesinger's Arch. f. physiol. Heilk. VIII, 603. — (3) Otto, Beitr. zu d. Anal. des gesunden Bluts. Würzb. 1848, 5. — (4) Höfle, Chemie u. Mikroscop am Krankenbett. Erlang. 1848, 131. — (5) Ebendas. S. 132.

Blutanalyse. pressen des Blutkuchens bestimmt wird, während der Eiweifsgehalt in letzterem Fall (und nach Höfle's Methode um sehr viel) niedriger wird. Nach Scherer's Methode erhält man die geringste, nach Höfle's Methode die höchste Zahl für Blutkörperchen; Extractivstoffe, Fette, Salze werden nach Scherer's Methode am genausten bestimmt. (Gorup-Besanez (1) giebt dem Verfahren von Scherer zur Analyse von geronnenem Blut, als reinlich, schnell und leicht ausführbar, den Vorzug, dagegen hält er die Bestimmung des Faserstoffs durch Schlagen defshalb für geeigneter, weil dadurch die der Blutkörperchen weniger beeinträchtigt werde.) — Die nachstehende Zusammenstellung der von Hinterberger nach den erwähnten verschiedenen Methoden ausgeführten Analysen zeigt am besten, um wie viel die erhaltenen Zahlen für die einzelnen Blutbestandtheile differiren. (B. u. R. bedeutet die Methode von Becquerel und Rodier; Sch. die von Scherer und H. die von Höfle.

	Schafblut.	Menschenblut. (Rheumatismus.)	Menschenblut. (Angina tonsill.)	Menschenblut. (Morbus Brightii.)
Wasser B. u. R.	838,64	774,59	789,71	—
Sch.	860,04	—	791,29	—
H.	—	773,54	796,86	—
Faserstoff B. u. R.	3,19	1,93	2,35	0,97
Sch.	4,32	—	2,82	1,04
H.	—	1,93	2,35	—
Eiweifs B. u. R.	55,68	76,59	75,31	68,57
Sch.	53,36	—	73,63	61,93
H.	—	22,27	43,85	—
Blutkörperchen B. u. R.	89,51	136,26	123,92	132,40
Sch.	72,22	—	110,25	88,64
H.	—	152,74	130,32	—

Moleschott (2) hat über eine Fehlerquelle in der Andral-Gavarret'schen Methode der Blutanalyse, und Henle (3) über mögliche Mifsverständnisse seiner Methode,

(1) Griesinger's Arch. f. physiol. Heilk. VIII, 617. — (2) Zeitschr. f. ration. Medic. von Henle u. Pfeufer, VII, 228. — (3) Daselbst, VII, 404.

die Zusammensetzung des Plasma aus den Analysen des Bluts zu berechnen, Bemerkungen mitgetheilt.

Apparate.

Schenkel und Rieckher (1) beschrieben einen »verbesserten« Marsh'schen Apparat. Das Neue und zugleich Unzweckmäfsige daran ist, dafs mittelst Anwendung gläserner Hähne drei verschiedene Gase (Wasserstoff, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff) durch eine und dieselbe Chlorcalciumröhre geleitet werden können, um sie zu trocknen. — E. Kopp (2) beschrieb einen Apparat zur continuirlichen Extraction, welcher auf demselben Princip beruht, wie die von Payen und Mohr angegebenen (3). — M. N. Bloch (4) beschrieb einen intermittirenden Heber, welcher zum Auswaschen von Niederschlägen dienen soll; E. C. Summers (5) einen Apparat zu gleichem Zweck.

Meerwasser.

Nach J. Davy (6) findet sich kohlens. Kalk in dem Meerwasser hauptsächlich an den Küsten, und in nur sehr geringer Menge in dem Wasser, welches von Land weit entfernt ist. Meerwasser aus der Carlisle-Bay in Barbados enthält in 10000 Theilen etwa 1 kohlens. Kalk; Meerwasser aus der Nähe der vulkanischen Insel Fayal kaum eine Spur. White (7) ist der Ansicht, Nähe des Meeresgrundes und Nähe der Küste müsse wohl hier einerlei sein, und nur an der Oberfläche des Meeres möge in weiter Entfernung von Land der kohlens. Kalk fehlen. — Wilson (8) fand seine frühere Angabe, dafs das Meerwasser (namentlich des deutschen Meers) Fluor enthalte, bestätigt;

(1) Jahrb. pr. Pharm. XIX, 259. — (2) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 365. — (3) Vergl. Mohr's Lehrbuch der pharmaceutischen Technik, 109. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXVI, 126; J. pharm. [3] XV, 409. — (5) Phil. Mag. [3] XXXV, 96. — (6) Phil. Mag. [3] XXXV, 232; Edinburgh new Philos. Journ. XLVII, 320; Instit. 1849, 325; im Ausz. Chem. Gaz. 1849, 268; Pharm. Centr. 1849, 826; Arch. ph. nat. XIII, 159. — (7) Phil. Mag. [3] XXXV, 308. — (8) Chem. Gaz. 1849, 404; Instit. 1849, 316.

Meerwasser. dasselbe fand auch Forchhammer (1) für das bei Kopenhagen geschöpfte Meerwasser. — Nach Malaguti, Durocher und Sarzeaud (2) findet sich ein kleiner Gehalt an Silber in dem Seesalz, dem Meerwasser selbst (etwa 1 Milligrm. in 100 Litern), in verschiedenen Fucusarten (in *Fucus serratus* und *ceramoïdes* wenigstens $\frac{1}{100000}$), in chemischen Producten, zu deren Bereitung Seesalz dient (Soda und Salzsäure z. B.), in der Asche von Landpflanzen (der unlösliche Theil der Asche enthalte mehr Silber als der lösliche), in der Asche von Ochsenblut, im Steinsalz, vielleicht auch in der Steinkohle. Sie schlossen auf die Gegenwart des Silbers in diesen Substanzen daraus, daſs das mit ihnen geschmolzene Blei bei dem Cupelliren einen deutlicheren Rückstand an Silber lieſs, als das ohne jene Substanzen unter sonst gleichen Umständen behandelte Blei. In der Fucus-Asche (und somit in dem Meerwasser) sei auch Blei ($\frac{18}{10000000}$) und Kupfer enthalten. Diese Metalle seien in dem Meerwasser als Chlorverbindungen enthalten, und letztre entstanden durch die Einwirkung von chlorhaltigem Wasser auf die natürlich vorkommenden Schwefelverbindungen der erwähnten Metalle.

Bezüglich Usiglio's Untersuchungen über die Zusammensetzung der Ausscheidungen bei dem Abdampfen des Meerwassers vergl. den Bericht über technische Chemie; seine Analyse des Meerwassers aus der Nähe von Cette (3) wurde schon im vorigen Jahresbericht, S. 999, nach einem früher bekannt gewordenen Auszug mitgetheilt.

Wasser des todten Meers. Das Wasser des todten Meers wurde untersucht durch R. F. Marchand (4), durch Th. J. u. W. Herapath (5)

(1) Instit. 1849, 317. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 129; J. pr. Chem. XLIX, 421; im Ausz. Compt. rend. XXIX, 780; Instit. 1849, 409; Arch. ph. nat. XIII, 55; Pharm. Centr. 1850, 154. — (3) Ausführl. Ann. ch. phys. [3] XXVII, 92. — (4) J. pr. Chem. XLVII, 353 (wo sich auch eine Uebersicht der früheren Untersuchungen dieses Wassers findet); im Ausz. Pogg. Ann. LXXVI, 462; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 220; Pharm. Centr. 1849, 717; J. pharm. [3] XVI, 225. — (5) Chem. Soc. Qu. J. II, 336.

und durch J. C. Booth und A. Muckle (1). Marchand fand kein Jod, Th. J. u. W. Herapath zweifelhafte Spuren von Jod und Salpetersäure. In 100 Theilen fanden

Wasser des todten Meers.

	Marchand	Th. J. u. W. Herapath	Booth u. Muckle
Spec. Gew.	1,185	1,172	1,227
Chlorcalcium	2,894	2,455	3,108
Chlormagnesium	10,543	7,822	14,590
Chlorkalium	1,398	1,217	0,659
Chlornatrium	6,578	12,110	7,855
Chloraluminium	0,018	0,056	—
Chlorammonium	—	0,006	—
Chlormangan	—	0,006	—
Chloreisen	—	0,003	—
Bromkalium	—	—	0,037
Brommagnesium	0,251	0,251	—
Schwefels. Kalk	0,088	0,068	0,070
Kohlens. Kalk	—	Spur	—
Kieselerde	0,003	Spur	—
Stickstoffhaltige organische Substanz	—	0,062	—
Bituminöse Substanz	—	Spur	—
Summe der festen Bestandtheile	21,729	24,056	26,419
„ direct bestimmt	21,671	24,048	—

Brunnen-, Quell- und Flufswasser.

Für die Ansicht, dafs Stickstoff in Mineralwassern und Thermen nie fehle, haben W. West, Forchhammer, Daubeny und Rogers sich ausgesprochen (2).

Deutsche.

Th. Bromeis (3) untersuchte das Wasser einer schwefelwasserstoffhaltigen Soolquelle am westlichen Abhange des *Lindener Bergs bei Hannover* (A). F. Müller (4) hat, ohne Angabe der angewendeten Methode, die Zusammensetzung der Soolquellen zu Stadt *Sulza* in Sachsen-Weimar mitgetheilt, der Mühlenquelle (B, worin auch Spuren von Chlorlithion seien), der Kunstgrabenquelle (C), der Leopoldsquelle (D); in allen drei Quellen seien auch Spuren von Chloraluminium enthalten; in der von ihm gleichfalls analysirten Mutterlauge der Soolen fand er auch Jodnatrium.

(1) Narrative of the United States Expedition to the river Jordan and the Dead Sea; by W. F. Lynch. Philadelphia 1849, 509. — (2) Instit. 1849, 399. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 115; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 252. — (4) Arch. Pharm. [2] LVII, 165.

Brunnen-, Quell- und Flußwasser. Deutsche.

R. F. Marchand (1) untersuchte das Wasser einer Mineralquelle bei *Dölau* in der Nähe von Halle (E; worin auch Spuren von Phosphorsäure, Thonerde und Lithion); O. L. Erdmann (2) die Soole von *Wittekind* bei Halle (F); Leber (3) das Wasser einer neuen Mineralquelle zu *Salzschlirf* bei Fulda (G; welches auch noch Spuren von Chlorlithium, phosphors. Kalk, kohlens. Manganoxydul, extractiver organischer Materien und Chlorammonium enthalte); G. Wolf (4) das Wasser der Therme zu *Gastein* (H; 100 Vol. des Wassers enthalten absorbirt 4,865 Gas; 100 Vol. dieses Gases enthalten 5,074 Kohlensäure, 27,110 Sauerstoff und 67,816 Stickstoff). Die folgende Tabelle giebt an, wieviel Bestandtheile in 1000 Theilen Wasser enthalten sind.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Spec. Gew. . . .	1,0808	?	?	?	1,0075	1,025	1,0178	1,0004
Kohlens. Kalk . .	0,5515	0,212	0,113	0,175	0,0168	0,100	1,0844	0,047406
„ Magnesia . .	—	—	—	—	—	—	0,0686	0,008601
„ Eisenoxydul .	—	0,616	0,310	0,417	0,0266	—	0,0514	0,006769
„ Manganoxydul	—	—	—	—	—	—	—	0,002618
„ Natron . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,005242
Schwefels. Kalk . .	3,4360	1,714	2,516	1,098	0,4454	1,004	1,6846	—
„ Kali . .	1,8413	—	—	—	0,0553	—	0,2305	0,001412
„ Natron .	2,4369	3,755	3,444	1,916	0,3831	—	0,2417	0,197511
Basisch-phosphors. Thonerde . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,005374
Chlornatrium . . .	93,6850	28,574	26,216	39,416	8,6983	35,454	11,1481	0,047645
Chlorkalium . . .	—	0,120	0,110	0,318	—	—	—	—
Chlormagnesium . .	3,1290	1,171	0,824	0,274	0,0425	0,744	1,3692	—
Chlorcalcium . . .	—	0,840	0,642	0,316	—	0,396	—	—
Jodmagnesium . .	—	—	—	—	0,0007	—	0,0055	—
Brommagnesium . .	—	Spur	Spur	Spur	0,0036	0,006	0,0058	—
Kieselerde	0,0678	—	—	—	0,0291	—	0,0073	0,031458
Thonerde	—	—	—	—	—	—	0,1157	—
Quellsäure . . .	—	Spur	Spur	Spur	—	—	Spur	—
Quellsatzsäure . .	—	Spur	Spur	Spur	—	—	Spur	—
Asphaltartige Subst.	0,1861	—	—	—	—	—	—	—
Summe der festen Bestandtheile . . .	105,3336	37,002	34,175	43,930	9,7009	37,704	15,9328	0,349036
Freie Kohlensäure .	0,6708	viel	viel	viel	0,178	—	1,9412	0,006686
Schwefelwasserstoff .	0,0702	—	—	—	—	—	—	—

(1) J. pr. Chem. XLVI, 427; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 397. — (2) J. pr. Chem. XLVI, 313; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 445. — (3) Pharm. Centr. 1849, 791. — (4) Aus Oesterr. Jahrb. d. Med., Jan. bis Juni 1848, in Schmidt's Jahrb. der ges. Med. LXII, 145.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

G. Bischof (1) untersuchte das (aus einem Bohrloch, welches 2220 Fufs unter die Meeresfläche geht, kommende) Wasser des Bades *Oeynhausen bei Neusalzwerk* in Westphalen (A;) Schrötter (2) theilte die Analyse des Mineralwassers von *Mödling* (B) mit (es enthält in 16 Unzen 1,86 Wiener Cubikzoll freie Kohlensäure). Quadrat (3) untersuchte das Mineralwasser von *Sternberg* in Böhmen, der Selinenquelle (C) und des Heinrichbrunnens (D); in beiden sind Spuren von basisch-phosphors. Thonerde, Manganoxydul, arseniger Säure und indifferenten organischen Stoffen enthalten. Die folgende Tabelle giebt an, wieviel Gran Bestandtheile in 16 Unzen Wasser enthalten sind.

	A	B	C	D
Spec. Gew.	?	?	1,0003	1,0006
Kohlens. Kalk	6,670	1,99718	2,8578 *)	2,8280 *)
„ Magnesia	3,856	0,02258	0,3262 *)	0,5908 *)
„ Eisenoxydul	0,513	0,04493	0,2486 *)	0,2417 *)
„ Manganoxydul	0,010	—	—	—
Schwefels. Natron	—	0,46356	0,2252	0,1430
„ Kali	0,361	—	0,1194	0,1154
„ Kalk	22,999	0,50189	0,2798	0,1887
„ Magnesia	19,997	2,35676	0,4185	0,4998
Chlornatrium	256,396	0,08801	—	—
Chlormagnesium	8,281	—	0,1338	0,0565
Kieselerde	0,357	0,07219	0,0983	0,0888
Summe der festen Bestandtheile	319,140	5,54710	4,7106	4,7477
Freie Kohlensäure	—	—	4,0015	2,7032

*) Diese Zahlen bedeuten zweifachkohlens. Salze.

Waltl (4) fand in 36 Unzen des Mineralwassers von *Kellberg* bei Passau 1,90 Gran Quellsäure, 0,50 Kieselerde, 1,08 kohlens. und quells. Eisenoxydul, 1,66 schwefels. Magnesia und 1,60 Cubikzoll Kohlensäure. — A. Barth (5) fand in 1 Liter der s. g. Jod-Soda-Quelle oder Johann-Georgenquelle von *Krankenheil* bei Tölz in Oberbaiern

(1) Froriep's Notizen aus d. Natur- u. Heilkunde, 1849, Nr. 208. — (2) Wien. Acad. Ber. 5. Heft, 50. — (3) Aus d. Prager Vierteljahrschrift, 1849, 2, in J. pr. Chem. L, 49. — (4) Repert. Pharm. [3] III, 116. — (5) J. pr. Chem. XLVII, 404; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 697.

Brunnen-, Quell- und Flusswasser. Deutsche.

(vom spec. Gew. 1,0006) 0,0280 Grm. schwefels. Kalk, 0,1049 kohlens. Kalk, 0,0522 kohlens. Natron, 0,4620 Chlornatrium, 0,0045 Jodnatrium, und Spuren von Kieselerde und organischer Substanz; im Ganzen 0,6516 Grm. (direct gefunden 0,6205). Bley (1) fand in 1 Unze des käuflichen Abdampfrückstands des Krankenheiler Wassers 0,3456 Grm. Jodnatrium. Fresenius (2) fand in 100 Theilen solchen Salzes 25,800 Wasser, 73,523 in Wasser lösliche Bestandtheile (1,298 schwefels. Kali, 9,113 schwefels. Natron, 34,327 einfach-kohlens. Natron, 6,743 anderthalbfach-kohlens. Natron, 20,259 Chlornatrium, 0,198 Jodnatrium, 4,475 kiesels. Natron, 1,110 humins. Natron, Spuren von Bromnatrium, Chlorlithium, Quell- und Quellsatzsäure) und 0,639 unlösliche Bestandtheile (0,428 kohlens. Kalk, 0,109 kohlens. Magnesia, 0,054 phosphors. Kalk, 0,048 phosphors. Eisenoxyd, eine Spur eines eigenthümlichen, nach Benzoë riechenden Harzes). Barth (3) fand, dafs die Abdampfrückstände aus den verschiedenen Krankenheiler Quellen sehr verschiedene Zusammensetzung haben; Phosphorsäure konnte er in keinem auffinden.

Sigwart (4) fand, wie Fehling (5), Rieckher's (6) Angabe nicht bestätigt, dafs in 1 Centner concentrirter Mutterlauge der Soole von *Friedrichshall* 1160 Gran Jod, in 1 Centner concentrirter Mutterlauge der Soole von *Clemenshall* (Offenau) 2205 Gran Jod enthalten seien; selbst in der concentrirtesten Mutterlauge zeigten sich öchstens zweifelhafte Spuren von Jod. — Brom ist nach Sigwart enthalten in dem Sauerwasser von *Cannstatt* und in dem von *Berg*, Jod in dem Schwefelwasser von *Sebastiansweiler* (zwischen Tübingen und Hechingen) und

(1) Arch. Pharm. [2] LX, 284; Pharm. Centr. 1850, 111. — (1) J. pr. Chem. XLIX, 146; Pharm. Centr. 1850, 350. — (3) J. pr. Chem. XLIX, 313. — (4) Aus d. Württemb. naturw. Jahresheften, IV, 269, in J. pr. Chem. XLVII, 231. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1001. 1055. — (6) Daselbst, 1002.

reichlicher in dem von *Boll*; weder Brom noch Jod wurden gefunden in dem Mineralwasser von *Teinach* und in dem von *Wildbad*.

Brunnen, Quell- und Flufswasser.

H. Becker (1) fand das angeschwemmte Land in der Nähe des Wesergebirgs arsenhaltig; er vermuthet, das Arsen sei darin als arsenigs. Kalk oder Eisenoxyd, theilweise vielleicht auch als Schwefelarsen enthalten.

Französische.

Nach Lassaigne (2) enthält der Ocker des Mineralwassers von *Wattweiler* (Dep. des Oberrheins) 2,8 pC. Arsen, welche als arsens. Eisenoxyd darin enthalten seien. In dem Ocker des Mineralwassers von *Royat* (Dep. des Puy-de-Dôme) seien 0,3 pC. Arsen, gleichfalls als arsens. Salz, enthalten. Beide Ocker wirkten auf Thiere in keiner Art als Gift.

Girardin (3) untersuchte das Mineralwasser von *Rançon* (A); Marcel de Serres und L. Figuier (4) veröffentlichten eine Analyse des Mineralwassers von *Balaruc* (Dep. des Hérault), welche mit der im vorigen Jahresbericht, S. 1005, nach Figuier und Mialhe mitgetheilten identisch ist. — Von dem Mineralwasser von *Villecelle* bei Lamalou (Dep. des Hérault) ist eine Analyse (B) durch Audouard (5) bekannt geworden (nach ihr enthält 1 Liter Wasser auch 0,005 Grm. kohlens. Ammoniak und 100 Liter Wasser 0,0024 arsenige Säure) und eine (C) von O. Henry (6). — Lefort (7) untersuchte eine Mineralquelle (Enclos des Célestins) zu *Vichy* (D), worin auch noch Spuren von Strontian, Lithion, Jod, Brom und Arsen; spec. Gew. 1,0068. Die folgende Tabelle giebt für 1 Liter Wasser den Gehalt an festen Bestandtheilen in Grm., den Gehalt an Gasen in Litern.

(1) Arch. Pharm. [2] LVII, 129. — (2) J. chim. méd. [3] V, 489. — (3) J. pharm. [3] XV, 115. — (4) J. pharm. [3] XVI, 184; Pharm. Centr. 1849, 845. — (5) J. chim. méd. [3] V, 466. — (6) J. chim. méd. [3] V, 468. — (7) J. pharm. [3] XVI, 14. Eine Analyse dieses Wassers von O. Henry vergl. im vorigen Jahresber., 1007.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Französische.

	A	B		C	D
Kohlens. Kalk	0,202	0,428	Zweifach-kohlens. Kalk	0,678	0,610
„ Magnesia	—	0,072	„ Magnesia		0,084
„ Natron	—	0,368	„ Natron	0,420	4,461
„ Manganoxydul	—	0,006	„ Kali	Spur	Spur
„ Eisenoxydul	0,024	0,022	„ Eisenoxydul	0,315	0,031
Quells. „			Quells. u. quellsatzs. „		Spur
Schwefels. Kalk	0,015	0,027	Schwefels. Natron	0,065	0,173
„ Natron	—	0,043	„ Kalk		0,078
Chlornatrium	—	0,009	Chlornatrium	0,010	0,667
Chlorcalcium	0,011	—	Chlorkalium	—	Spur
Chlormagnesium	0,006	—	Kieselerde	0,025	0,017
Phosphors. Thonerde	—	0,003	Kiesels. Thonerde		
Kieselerde	Spur	0,018	Mangan		Spur
Thonerde	—	0,006	Phosphors. Thonerde		
Organische Materie	Spur	0,024	Kiesels. Natron	—	0,092
Quellsäure	Spur	—	Organische Materie	unbestimmt	Spur
Quellsatzsäure	Spur	—			
Summe der festen Bestandtheile	0,258	1,026	Summe der festen Bestandtheile	—	6,213
„ direct bestimmt	—	—	„ direct bestimmt	1,229	—
Freie Kohlensäure	—	1,687	Freie Kohlensäure	etwa 0,5	0,52
Stickstoff	—	0,008	Stickstoff	unbest.	—

Legrip (1) untersuchte das Mineralwasser von *Chaumaix* (Dep. der Creuse). 10 Liter Wasser (spec. Gew. 1,0008) hinterliefsen bei dem Abdampfen 5,80 Grm. Rückstand von der procentischen Zusammensetzung A; der Absatz der Quelle zeigte die Zusammensetzung B.

	A	B
Schwefels. Kalk	3,75	7,50
„ Kali	8,50	—
Chlornatrium	4,25	—
Kohlens. Eisenoxydul	10,50	11,25
„ Natron	19,25	—
„ Kalk	31,25	42,50
Eisenoxyd	—	20,25
Thonerde	1,75	1,25
Kieselerde	14,00	8,75
Organische Materie	5,50	2,50
Verlust	1,25	—

Filhol (2) spricht sich für die Ansicht aus, die rasche Zersetzung der warmen Schwefelwasser der Pyrenäen beruhe auf der Bildung von Mehrfach-Schwefelnatrium; das

(1) J. chim. méd. [3] V, 514. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 490.

Einfach-Schwefelnatrium werde dabei in der Art zersetzt, dafs das Natrium rascher oxydirt werde als der Schwefel.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser.

Italiänische. (Organische Substanz in Schwefelwassern)

Bonjean (1) hat die gallertartige organische Substanz untersucht, welche sich aus Schwefelwassern an der Luft absetzt, und als Barègin, Plombièrin oder Glairin bezeichnet wurde. Das Glairin der Schwefelwasser von *Aix* in Savoyen sei weifs, wenig Stickstoff enthaltend, frei von Jod, in Wasser wenig löslich, in concentrirten Säuren löslicher und aus dieser Lösung in bläulich-weifsen Flocken fällbar. An der Luft färbe es sich grau; Chlor, Brom und Salpetersäure stellen die weifse Farbe wieder her. In Wasser sei es fast geruchlos; an der Luft werde es übelriechend; bei 40° getrocknet sei es ganz geruchlos und hornartig. — *Glairidin* nennt Bonjean eine organische Substanz, welche sich aus der Mischung von Schwefelwassern mit andern Wassern (Regenwasser z. B.) absetzt; sie sei dunkelgrau, bleibe auch an der Luft geruchlos, werde durch Säuren nicht entfärbt, durch Austrocknen nicht hornartig, und enthalte Spuren von Jod. — Nehme man Glairin aus Schwefelwassern, welche keine Beimischung mit anderm Wasser erlitten haben, so setze das zuerst abtropfende Wasser violette Blättchen ab, *Zoïodin*. Letzteres sei geruch- und geschmacklos, an der Luft und am Licht unveränderlich, in Wasser unlöslich; durch Salpetersäure und Salzsäure werde es gelblich roth, durch Alkalien braun, durch Chlor nicht entfärbt.

Englische.

J. Mitchel (2) untersuchte das durch die Hampstead Water-works Company nach London gelieferte (aus einem Bohrloch in *Hampstead* gepumpte) Trinkwasser (A); Brande (3) das Wasser des neuen, 426 Fufs tiefen Brunnens in der Münze zu *London* (B); I. M. Ashley (4) das

(1) J. pharm. [3] XV, 321; im Ausz. J. chim. méd. [3] V, 545; Pharm. Centr. 1849, 866; Phil. Mag. [3] XXXV, 75. — (2) Chem. Soc. Qu. J. II, 32; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXI, 359; J. pr. Chem. L, 51; Pharm. Centr. 1850, 73. — (3) Chem. Soc. Qu. J. II, 345. — (4) Chem. Soc. Qu. J. II, 74; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXI, 360; J. pr. Chem. L, 50.

Brunnen-, Quell- und Flusswasser. Englische.

Wasser der *Themse* bei London (bei der London-Brücke, ¼ Stunde nach dem höchsten Wasserstand der Fluth geschöpft; C); E. T. Bennett (1) das Wasser der *Themse* bei Greenwich (D); Th. J. Herapath (2) das Mineralwasser von *Kingswood* bei Bristol (E). In der folgenden Tabelle ist angegeben, wieviel Grains fester Bestandtheile und wieviel (englische) Cubikzoll freier Kohlensäure in 1 Gallone (dem von 70000 Grains Wasser erfüllten Raume) enthalten sind.

	A	B	C	D	E
Spec. Gew.	1,00065	1,0007	1,0001	1,00116	1,00507
Schwefels. Kali	3,2781	—	0,2695	1,3710	—
„ Natron	4,8113	13,14	3,1052	3,9224	122,7600
„ Magnesia	—	—	—	0,5475	129,7520
„ Kalk	4,4202	—	—	—	75,1160
Salpeters. Kalk	—	—	—	—	0,0960
Chlornatrium	17,7581	10,53	2,3723	—	60,8240
Chlormagnesium	—	—	0,0798	1,1482	0,4800
Chlorkalium	—	—	—	—	0,8384
Chlorcalcium	—	—	6,9741	1,6272	—
Jodnatrium	—	—	—	—	0,0720
Kohlens. Kalk	3,8325	3,50	8,1165	14,3997	31,7328
„ Magnesia	3,4088	1,50	—	—	Spur
„ Natron	—	8,63	—	—	—
Kieselerde	0,2859	0,50	0,1239	0,7958	0,9600
Phosphors. Kalk	0,2767	—	—	—	Spur
Phosphorsäure	—	Spur	Spur	Spur	—
Thonerde	—	—	Spur	Spur	Spur
Eisen	Spur	Spur	—	Spur	Spur
Mangan	Spur	—	—	—	—
Organische Materie	—	Spur	6,9972	4,0810	23,9920
Quellsäure	0,1659	—	—	—	—
Quellsatzsäure	0,0840	—	—	—	—
Extractivstoff	1,7199	—	—	—	—
Quellsatzs. Magnesia	—	—	—	—	1,6240
Quells. Magnesia	—	—	—	—	1,1600
Summe d. festen Bestandth.	40,0409	37,80	28,0385	27,8928	449,4072
„ „ direct gefunden	40,11	37,5	28,5901	28,0387	450,0480
Freie Kohlensäure	4,39	—	8,8076	19,8535	32,9936

(1) Chem. Soc. Qu. J. II, 195; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 910; J. pr. Chem. L, 50. G. F. Clark's Analyse des Wassers der Themse bei Twickenham vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 998. — (2) Chem. Soc. Qu. J. II, 200; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 13; J. pr. Chem. L, 51.

Brunnen-Quell- und Flufswasser. Cyprische.

Ueber die Heilquellen auf Cypern hat sich Landerer (1) geäufsert.

Isländische.

Bickell (2) untersuchte mehrere von Bunsen mitgebrachte Quellenproducte von Island : das Wasser der Badhstofaquelle zu Reykir (A) und der Scriblaquelle bei Reykholt (B); den Kieseltuffabsatz der Badhstofaquelle (C) und der Scriblaquelle (D). In der folgenden Tabelle geben A und B den Gehalt an Bestandtheilen in Grammen für 1 Liter Wasser, C und D die procentische Zusammensetzung des Kieseltuffabsatzes.

	A	B	C	D
Schwefel	0,0036	—	—	—
Chlor	0,1426	0,0814	—	—
Kohlensäure	0,1019	0,0780	—	—
Schwefelsäure	0,0464	0,0549	0,31	2,49
Kieselerde	0,2373	0,1663	91,56	88,26
Natron	0,0881	0,0956	0,19	0,11
Kali	0,0385	0,0318	0,16	0,11
Kalk	0,0124	0,0042	0,33	0,29
Magnesia	0,0211	0,0107	0,47	Spur
Eisenoxyd	—	—	0,18	3,26
Thonerde	—	—	1,04	0,69
Wasser			5,76	4,79

Javanische.

A. Waitz (3) hat Analysen verschiedener javanischer Mineralwasser mitgetheilt; wir müssen auf die Abhandlung verweisen, da die Localitäten der untersuchten Wasser meistens sehr unbestimmte sind.

Canadische.

T. S. Hunt (4) hat mehrere Mineralwasser aus dem westlichen Theile von Canada untersucht: das saure Wasser (A) der Tuskarora-Sauerquelle in der Nähe von Brantford, das Charlotteville-Schwefelwasser (B) in der Nähe

(1) Arch. Pharm. [2] LX, 28. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXX, 290; Pharm. Centr. 1849, 631. Eine frühere Analyse des Wassers aus der Badhstofaquelle von Damour vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1011. — (3) Arch. Pharm. [2] LIX, 1. — (4) Sill. Am. J. [2] VIII, 364. Eine frühere Mittheilung Hunt's über das Wasser A vergl. Sill. Am. J. [2] VII, 175. Eine Analyse der Mutterlauge von einer Saline bei Freeport in Pennsylvanien hat Boyé mitgetheilt (Sill. Am. J. [2] VII, 74).

Brunnen-Quell- und Flusswasser. Canadische.

von Port-Dover am Eriesee, und die Lancaster-Salzquelle (C). In 1000 Theilen sind enthalten:

	A	B	C
Spec. Gew.	1,0056	1,0027	1,0291
Schwefels. Kali	0,0608	0,0510	—
„ Natron	0,0502	0,4718	—
„ Kalk	0,7752	1,1267	0,7769
„ Magnesia	0,1539	0,4351	—
„ Eisenoxydul	0,3639	—	—
„ Thonerde	0,4681	—	—
Phosphorsäure	Spur	—	—
Schwefelsäure	4,2895	—	—
Kohlens. Kalk	—	0,3050	—
„ Magnesia	—	0,0180	—
„ Eisenoxydul	—	Spur	—
Brommagnesium	—	—	0,1031
Chlormagnesium	—	0,0878	5,0737
Chlornatrium	—	—	17,8280
Chlorkalium	—	—	0,0920
Chlorcalcium	—	—	12,8027
Summe der festen Bestandtheile		2,4944	36,6764
Schwefelwasserstoff	Spur	0,1776	—
Freie Kohlensäure	—	0,1535	—

Technische Chemie.

Metalle. Eisen.

Chenot (1) hat der *Société d'Encouragement* ein neues Verfahren mitgetheilt, die Eisenerze auszubringen. Er cementirt dieselben, ähnlich wie bei den alten Rennfeuern, in Kasten mit über Kohlen zersetztem Wasserdampf in der Glühhitze. Es gelang ihm ebenso wenig, wie den Alten, auf diese Art und bei der nachherigen Bearbeitung des Eisenschwamms unter dem Hammer die Gangart zu bewältigen.

F. C. Wrightson (2) war durch frühere Untersuchungen zu dem Schlufs gekommen, dafs die Anwendung des heifsen Windes den Phosphorgehalt und in Folge davon den Kaltbruch des Eisens vermehre. Er unternahm nun neuerdings, um diese Beobachtung weiter zu verfolgen und die Zusammensetzung des Roheisens vollständiger darzuthun als bisher, eine Reihe von Analysen dieses Hüttenproductes. Er löste zu dem Ende das zerkleinerte Roheisen in Salzsäure, filtrirte die Lösung, und bestimmte das Gewicht des gewaschenen Rückstandes, welcher aus Graphit nebst kleinen Mengen Kieselerde mit

(1) Bull. soc. d'enc. 1849, 496; Dingl. pol. J. CXIV, 431. — (2) Chem. Gaz. 1849, 478 u. (Nachtrag dazu) 1850, 27; Phil. Mag. [3] XXXVI, 68; Dingl. pol. J. CXVI, 207; Pharm. Centr. 1850, 282; vorläufige Notiz Chem. Gaz. 1849, 410; Instit. 1849, 407; Dingl. pol. J. CXIV, 319.

Eisen.

Eisenoxyd, Kalk u. s. w. bestand. In diesem Rückstand wurde der Kohlenstoffgehalt ermittelt und als ungebundener Kohlenstoff in Rechnung gebracht. Die abfiltrirte Lösung diente zur Bestimmung der übrigen Metalle. — Die Bestimmung des Schwefels und Phosphors geschah in einem besondern Versuch, wobei das Eisen in Salpetersäure gelöst, aus der Lösung die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, der Ueberschufs des letztern mit Schwefelsäure weggenommen, die abfiltrirte Flüssigkeit nach Zusatz von weins. Ammoniak mit Ammoniak übersättigt und das Eisenoxyd dann mit Schwefelwasserstoff entfernt wurde. Das neue Filtrat enthielt dann die Phosphorsäure mit den Erden und Alkalien. Die erstere wurde durch Schmelzen mit etwas kohlens. Kali in dreibasische Säure verwandelt, und als phosphors. Magnesia-Ammoniak bestimmt. Auf diese Weise sind nachstehende Resultate erhalten worden (die mit gleicher Nummer bezeichneten Analysen beziehen sich auf Eisen aus demselben Erz) :

Roheisensorten aus Eisenerz von Süd-Staffordshire :

	Kalt erblasen				Heifs erblasen					
	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
In Salzsäure unlöslicher Rückstand			3,71 *)	4,05 *)	7,93 *)	6,51 *)	5,54 *)	6,83 *)		
Gebundener Kohlenstoff	1,87	0,95	—	—	—	—	—	—	1,77	2,72
Freier "	1,92	1,67	—	—	—	—	—	—	0,49	0,26
Kieselerde	1,30	0,51	—	—	—	—	—	—	0,31	0,11
Mangan	1,12	1,16	0,33	0,94	1,71	1,30	0,72	0,62	0,34	0,54
Kobalt	Spur	—	—	Spur	—	—	—	—	—	—
Chrom	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Calcium	0,05	Spur	0,25	0,16	0,11	Spur	0,34	0,06	0,10	0,06
Natrium	0,16	Spur	0,30	0,34	0,41	0,37	0,39	0,30	0,19	0,14
Kalium	Spur	0,42	—	—	—	—	Spur	Spur	—	—
Schwefel	Spur	0,11	0,05	Spur	0,07	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Phosphor	0,21	0,36	0,03	0,36	0,54	?	0,07	0,40	0,12	0,37
Eisen	94,10	96,57	94,53	94,42	89,53	92,98	93,84	92,90	95,23	95,80
Summe	100,73	101,75	99,20	100,27	100,30	101,16	100,90	101,11	98,55	100,00
			*) darin 1,98 Kohlenstoff	*) darin 2,73 Kohlenstoff	*) darin 3,27 Kohlenstoff	*) darin 3,11 Kohlenstoff	*) darin 2,98 Kohlenstoff	*) darin 0,87 Kohlenstoff.		

Es bestätigt sich einerseits, dafs das heifs erblasene Eisen etwas mehr Phosphor enthält, als das aus demselben Erz kalt erblasene. Andererseits ergiebt sich, dafs die Metalle der Alkalien häufiger im Roheisen vorkommen, als bisher ange-

nommen worden. Woher die mehrfach sehr beträchtlichen Differenzen (bis 1¾ pC.) in den Summen der Analyse stammen und auf welche Bestandtheile sie fallen, ist nicht angegeben. Ebenso wenig findet man bestimmten Nachweis darüber, ob alles Silicium ausschliefslich als Kieselerde und nicht als solches vorhanden ist. — Wrightson hat von drei der obigen Eisensorten gröfsere Mengen des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes dargestellt und näher, obwohl unvollständig, untersucht. Derselbe enthält nach ihm nur den freien Kohlenstoff (Graphit), nicht den gebundenen, weil dieser mit dem sich entwickelnden Wasserstoff zu der bekannten eigenthümlich riechenden Verbindung zusammentrete. Durch Bestimmung des Kohlenstoffs mit chroms. Bleioxyd und der Kieselerde durch Schmelzen mit einem Gemenge von Salpeter und kohlens. Natron ergaben sich folgende Resultate :

Eisen.

No. (entsprechend der Tabelle S. 624)	1. (kalt erblasnes Eisen)	2. (kalt erblasnes Eisen)	6.
Kohlenstoff	32,36	34,51	11,76
Eisen	—	—	79,52
Eisenoxyd	19,00	37,50	—
Kieselerde	40,00	22,19	9,48
Spuren von Thonerde, Kalk u. s. f.	—	—	
Wasser	8,64	4,70	—
Verlust			—
	100,00	98,90	100,76

Das Verhältnifs des Eisens und des Kohlenstoffs in No. 6 nähert sich einigermafsen der Formel Fe_8C_2. Der Gehalt an Eisenoxyd und zwar an so grofsen Mengen in den beiden andern Proben erregt Bedenken und Anspruch auf nähere Begründung. — Die Analyse der Erze, woraus die untersuchten Eisensorten erblasen sind, ergab die Gegenwart von Phosphorsäure in allen; sie ist in einigen nur als Spur, in andern zu ½ bis 1 pC. enthalten. — Rinmann (1)

(1) Chem. Gaz. 1849, 405; Instit. 1849, 317; Dingl. pol. J. CXIV, 319.

Eisen. giebt an, in allen kaltbrüchigen Sorten schwedischen Stabeisens Phosphor gefunden zu haben (1).

Ueber s. g. Titanwürfel in den Hohöfen vergl. S. 265 ff.

W. A. Miller (2) hat ein aus Hämatit (von Lancashire) und Holzkohle erblasenes Roheisen A mit dem Product B verglichen, welches durch Adoucirung desselben (durch Einsetzen mit gepulvertem Rotheisenstein) erhalten wird, und diesen Analysen zwei weitere, eine von rothbrüchigem Stabeisen C und eine von kaltbrüchigem D, angefügt.

	A	B	C	D
Spec. Gew.	7,684	7,718	7,426	7,921
Kohlenstoff gebunden	2,217	0,434	0,245	0,275
Kohlenstoff frei	0,538	0,446		
Silicium	0,951	0,409	0,232	0,288
Aluminium	Spur	Spur	0 *)	0
Mangan	0	0	0	0
Titan	0	0	0	0
Arsen	0	0	0	0
Chrom	—	—	0	0
Kupfer	—	—	0	0,041
Schwefel	0,015	—	0,016	Spur
Phosphor	Spur	Spur	0,011	0,337
Calcium	—	—	Spur	0
Kalium	—	—	Spur	Spur
Eisen	95,777	98,711	99,496	99,059
Sand	0,502	—	—	—
Summe	100,000	100,000	100,000	100,000

*) 0 in der Tabelle bedeutet, dafs auf ein Metall ausdrücklich aber vergebens gesucht wurde.

Kupfer. F. Field (3) hat die Schlacken vom Kupferschmelzen von den Oefen der *South-American and Mexican Company* in Chili untersucht, woselbst man nach der Methode von Napier verhüttet. Die Erze werden mit 15 pC. Kalk und mit Kochsalz verschmolzen; je nach der Menge des letzteren sind die Schlacken verschieden. Bei Zusatz von 20 pC. Kochsalz ist die Schlacke klargeflossen, durch-

(1) Dafs auch Kobalt im Gufseisen vorkommt, beweisen u. a. jüngst im Giefsener Laboratorium angestellte Analysen, welche einen Gehalt an mehr als 1 pCt. dieses Metalls ergaben. — (2) Rep. Brit. Assoc. for 1848, Notices and Abstracts, 55. — (3) Chem. Soc. Qu. J. II, 220.

sichtig und gleichförmig; sie zerfällt jedoch beim Erkalten in zwei deutlich und scharf geschiedene Schichten, eine obere amorphe A und eine untere krystallinische B. Die amorphe Schlacke ist glasig, von muschlichem Bruch, von schön dunkelgrüner, fast schwarzer Farbe, welche durch Berührung mit metallischem Eisen ins Rothe übergeht. Sie wird von Königswasser, selbst von Salzsäure rasch und vollkommen aufgeschlossen. Nicht so die untere Schlacke (*sharp slag*), welche zu dem Zweck eine längere Schmelzung mit kohlens. Alkalien erfordert; sie ist durch und durch von krystallinischem Gefüge. — Bei Zusatz von 10 pC. Kochsalz scheidet sich die Schlacke nicht durch Krystallisation; sie bildet vielmehr alsdann eine schön masernartige, in der Farbe sehr ungleiche Masse C von beträchtlicher Härte und Politurfähigkeit. — Ein ganz ähnliches Gefüge wie A zeigte eine Schlacke von einem Ofen zu Coquimbo, in deren Drusen sich schön ausgebildete würfelförmige Krystalle D fanden.

Kupfer.

	A	B	C	D
Kieselerde	49,26	49,60	42,20	35,60
Natron	7,93	0,70	3,44	—
Kalk	7,84	1,23	6,43	4,48
Magnesia	2,62	0,11	2,14	0,16
Thonerde	12,37	14,00	10,80	6,85
Eisenoxydul	18,60	—	31,00	50,46
Eisenoxyd	—	32,94	—	—
Kupferoxyd	0,70	1,06	0,45	2,32
Mangan	Spur	Spur	—	—
Chlornatrium	0,48	0,43	0,34	—
Schwefel	Spur	—	1,43	—
Verlust	0,20	—	0,21	0,13
Unaufgeschlossenes	—	—	1,56	—
	100,00	100,07	100,00	100,00

Es ist nicht ausdrücklich angegeben, ob das Eisen in B wirklich als Oxyd und nicht als Oxydul enthalten ist. — Obwohl seine Untersuchung noch nicht geschlossen ist, glaubt doch Field schon jetzt behaupten zu können, dafs die chemische und physikalische Beschaffenheit der Schlacken eben so sehr von der Dauer und dem Grad der

Kupfer. Schmelzhitze, als von dem Gewichtsverhältnifs der Beschickung abhänge.

Ueber Verbesserungen im Ausbringen der Kupfererze vergl. die Patentbeschreibungen von Ch. Low (1) und von J. Mitchell, H. Alderson und Th. Warriner (2).

Percy (3) untersuchte beim Schmelzen mit Phosphor versetztes Kupfer, und fand in zwei Proben 0,93 und 2,41 Phosphor nebst 1,99 und 2,41 Eisen (vom Umrühren mit einer Eisenstange). Es zeichnete sich, ohne in gleichem Grade an Dehnbarkeit verloren zu haben, durch besondere Härte aus.

Reboulleau (4) hat ein blaues, als Malerfarbe anwendbares arsens. Kupfer darstellen gelehrt. Er schmilzt zu diesem Zwecke gleiche Theile gewöhnliches arsens. Kupferoxyd und arsens. Kali, und trägt in die schmelzende Masse ¼ ihres Gewichts Salpeter ein. Es entwickelt sich Stickoxyd unter Bildung einer schön blauen Verbindung, aus welcher er die Kalisalze mit Wasser auszieht. Reboulleau glaubt, dafs das blaue Salz das Kupfer als ein Hyperoxyd enthalte, welches durch den Salpeter gebildet werde und nur in Verbindung mit Arsensäure in gewöhnlicher Temperatur beständig sei, hat aber diese Ansicht durch keine weiteren Versuche begründet. — Er empfiehlt die neue Farbe nur für Aquarellmalerei, da er gefunden hat, dafs sie mit Oel angerieben alsbald in Grün umschlägt.

Zinn. Zur Darstellung des Musivgoldes wird folgendes Verfahren empfohlen (5). Man soll ein im Tiegel heifs bereitetes Amalgam aus 2 Th. Zinn und 1 Quecksilber zerreiben, mit 1 Salmiak und 1 Schwefelblumen mischen, und in einem Glaskolben auf der Sandkapelle sublimiren. Nach dem Zerschlagen des Kolbens finde sich auf der Oberfläche

(1) Chem. Gaz. 1849, 47; Pharm. Centr. 1849, 202. — (2) Chem. Gaz. 1849, 418. — (3) Chem. Gaz. 1849, 410; Dingl. pol. J. CXIV, 354; Instit. 1849, 407; Pharm. Centr. 1849, 877. — (4) Instit. 1849, 241; kürzer Compt. rend. XXIX, 125. — (5) Aus hannöv. Notizbl. in Arch. Pharm. [2] LIX, 200. Das Verfahren ist wesentlich das schon von Woulfe angegebne (L. Gmelin's Handb. der Chemie, 4. Aufl., IV, 75).

des Sublimates Salmiak, darunter eine Schichte Zinnober und als unterste Schicht das Musivgold.

Ueber Bankazinn vergl. S. 277.

Blei. Nach E. N. Horsford (1) erzeugt das Wasser in bleiernen Leitungen je nach seiner Beschaffenheit zweierlei Ueberzüge : entweder ein blofses Suboxyd, welches absolut unlöslich sei, oder eine Verbindung von Bleioxyd mit Kohlensäure und Wasser, die sich im 7000- bis 10000fachen Gew. Wasser auflöse; aber auch diese Auflöslichkeit werde durch die Mitwirkung von Schwefelsäure, Eisenoxyd und organischer Materie wieder aufgehoben.

Zink. Schauefele (2) hat die Einwirkung von Gefäfsen aus Zink und von solchen aus galvanisirtem Eisen auf folgende Flüssigkeiten untersucht: Branntwein, Wein, Essig, Fleischbrühe, Milch, Baumöl, Brunnen-, destillirtes, Selterserund Salzwasser. Es ergab sich, dafs sie sämmtlich (aufser Baumöl) diese Metalle angreifen, und zwar das galvanisirte Eisen rascher und stärker als das Zink. Stets wurden beide Metalle zugleich aufgelöst, und zwar in bei weitem gröfster Quantität vom Essig.

Silber. Malaguti und Durocher (3) haben Beobachtungen über die Verbreitung des Silbers in den Erzen der verschiedenen Metalle und das Ausbringen desselben mitgetheilt. Sie glauben überzeugt sein zu können, dafs zur Nachweisung von sehr kleinen Mengen Silber die Probe auf nassem Weg nicht anwendbar sei, dagegen ein 0,000062 Grm. schweres Blättchen Silber mit 30 Grm. Blei auf der Kapelle abgetrieben nicht verschwinde (die nahe liegende Frage, warum man beim Münzprobiren auf der Kapelle erfahrungsmäfsig einen Verlust bis zu 0,0048 Feingehalt erleidet, ist übrigens unberührt geblieben), und sie finden so die Erze der verschiedenen Metalle nur

(1) In der S. 592 angef. Abhandl. — (2) Aus J. chim. méd. in Dingl. pol. J. CXI, 144. — (3) Compt. rend. XXIX, 689; Instit. 1849, 393; Dingl. pol. J. CXV, 276.

Silber. ausnahmsweise frei von Silber, nämlich nur in 10 unter 200 Fällen. Viele enthalten nur Spuren, wie denn überhaupt das Silber in sehr ungleicher Vertheilung vorkomme. Im allgemeinen seien die Oxyde und Salze unter den Erzen am ärmsten, während die Kiese die eigentlich silberführenden seien; unter diesen zeichnen sich die mit vorherrschendem Eisengehalt wieder als die ärmeren, dagegen die Bleiglanze, Zinkblenden, Kupferkiese als die reichhaltigeren aus.

Aus Versuchen über die Röstung der Schwefelmetalle schliefsen sie, dafs dabei ungleich mehr Silber verflüchtigt werde, als man gewöhnlich annehme, bei der Zinkblende z. B. die Hälfte. Es finde sich das sublimirte Silber theilweise im Hüttenrauch der Verdichtungskammern. — Versuche (zum Theil synthetische) über den muthmafslichen Zustand des Silbers in den natürlich vorkommenden, aus Schwefelmetallen zusammengesetzten Erzen machten wahrscheinlich, dafs es meistens als Schwefelsilber vorhanden sei. Es konnte indessen in 11 von 32 Fällen direct mit Quecksilber theilweise ausgezogen werden. Dafs es nicht als Chlor- oder Bromsilber darin enthalten sein könne, beweise das Verhalten dieser Haloide zu den Schwefelmetallen. Es tauschen nämlich nach ihren Beobachtungen Einfach-Schwefelmetalle (PbS, SnS, CdS u. a.) geradezu die Bestandtheile mit Chlor- oder Bromsilber; Schwefelmetalle wie SnS_2 werden damit zu Einfach-Schwefelmetallen reducirt; Schwefelmetalle endlich wie Cu_2S, welche noch Schwefel aufnehmen können, wirken theils reducirend auf Chlor- und Bromsilber, theils durch doppelte Zersetzung. Dasselbe gelte für die Arsenmetalle und die Verbindungen der Schwefelmetalle mit Schwefelantimon und Schwefelarsen, auf nassem wie auf trocknem Weg; bei vielen dieser Verbindungen erfolge die Zersetzung energisch und bestimmt, bei einigen indessen, wie beim Schwefelquecksilber und Schwefelkobalt, kaum oder gar nicht. Ebenso werde Chlorsilber in der Hitze von Quarz, Feldspath, Thon und den Silicaten überhaupt zersetzt. (Letzteres ist eine, in der Anwendung des Chlor-

silbers als Glas- und Porcellanfarbe längst bekannte Thatsache.)

Silber.

In einer zweiten Abhandlung (1) dehnen Malaguti und Durocher ihre Beobachtungen auf die Amalgamation der Silbererze und zunächst auf den Einfluſs der beibrechenden Gangart und der löslichen Salze aus. Von der Gangart finden sie, daſs diese um so störender sei, je fetter und thoniger, um so weniger störend, je magerer und quarziger sie ist. Einen besonderen Nachtheil schreiben sie dem kohlens. Kalk und und den fremden Schwefelmetallen (PbS, ZnS u. a.) zu; dagegen halten sie die Gegenwart von Salzen (u. a. von Kochsalz) der Reduction des Chlorsilbers für förderlich. Aus einer Reihe vergleichender Versuche schlossen sie, daſs bei bloſser Anwendung von Quecksilber das Chlorsilber schwerer zu Amalgam werde, als das metallische und selbst das Schwefelsilber, daſs dagegen metallisches Eisen den Proceſs bedeutend beschleunige. Der überaus langsame Verlauf der amerikanischen Amalgamation hänge insbesondere von der Gegenwart fremder Schwefelmetalle ab, weil das Schwefelsilber später als die meisten derselben in Chlormetalle verwandelt werde. Diese Umwandlung des Schwefelsilbers geschehe übrigens ausschlieſslich durch das Kupferchlorid (wobei der Schwefel, je nach dem Zutritt der Luft, einfach ausgeschieden, oder in Schwefelsäure verwandelt werde), nicht aber durch das Kochsalz, welches nur beschleunigend wirke.

Sie suchen ferner einen Weg auf, das Schwefelsilber direct, ohne vorgängige Umwandlung in Chlorsilber, zu reduciren, und glauben den Practikern die Behandlung der Erze mit Wasserstoff im Entstehungsmoment, noch mehr aber mit metallischem Kupfer und Kupfervitriol, Eisenvitriol oder Alaun zu diesem Zweck vorschlagen zu dürfen. — Schlieſslich bestätigen sie die Ausführbarkeit der S. 1023 des vorigen Jah-

(1) Compt. rend. XXIX, 785; Instit. 1849, 402; Dingl. pol. J. CXV, 279.

resberichts gedachten Methode des Silberausbringens mit Kochsalz ohne Quecksilber.

Gold. Allain und Bartenbach (1) untersuchten die Kiese der Kupfergruben von Chessy und Sain-Bel, und fanden sie zusammengesetzt aus Schwefel, Eisen, Zink (gegen 8 pC.), Kupfer (gegen 5 pC.), Arsen, Gold (wenigstens 0,0001 des Gewichts) und Kieselerde. Sie glauben, dafs das Gold in folgender Weise mit Gewinn ausgeschieden werden könne. Aus den durch Rösten von Schwefel und Arsen befreiten Erzen soll das Kupfer- und Zinkoxyd mit Schwefelsäure ausgezogen, und der Rückstand (welcher aus Eisenoxyd, Kieselerde und Gold besteht) mit Chlorlösung in der Kälte digerirt werden, wobei das Eisenoxyd unangegriffen bleibe. Nach einigen Stunden sei die Lösung des Goldes vollendet und könne auf eine der bekannten Arten reducirt werden. — Die beiden Perret (2) bestätigen das Vorkommen des Goldes in jenen Kiesen, bestreiten jedoch, dafs es in ausbeutewürdiger Menge darin vorhanden sei, und reclamiren obigen Procefs seiner Ausscheidung.

Duflos (3) hat Versuche über die Entgoldung der Reichensteiner Arsenikabbrände angestellt. Sie lehrten ihn, dafs das Gold daraus zwar nicht mittelst Blutlaugensalz (Cyankalium blieb wegen des hohen Preises unberücksichtigt), aber verhältnifsmäfsig leicht mittelst Chlorwasser oder einer mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzten Lösung von Chlorkalk in 50 Th. Wasser ausgezogen werden kann. Uebereinstimmende Versuche gaben $\frac{1}{24}$ Loth Gold im Ctr. (110 Pfund). — In Betreff der in der Praxis zu wählenden Gefäfse ergaben weitere Versuche eichene Rollfässer als gänzlich ungeeignet, indem ihre Anwendung die Ausbeute sehr beträchtlich verringerte. Duflos empfiehlt daher das Ausziehen der Abbrände durch die Chlorflüssig-

(1) Compt. rend. XXIX, 152; Instit. 1849, 250; Phil. Mag. [3] XXXV, 309; Dingl. pol. J. CXIII, 293; J. pr. Chem. XLVIII, 232. — (2) Compt. rend. XXIX, 700. — (3) J. pr. Chem. XLVIII, 65.

keit mittelst der Verdrängungsmethode in thönernen, auf Untersatztöpfe gestellten Zuckerhutformen.

Galvanische Vergoldung.

Max, Herzog v. Leuchtenberg (1), hat die anodischen Niederschläge von der fabrikmäfsigen galvanischen Vergoldung untersucht. In einer bestimmten Periode der Arbeit (wenn etwa die Hälfte des Goldes aus der Lösung mit Cyankalium verbraucht ist) sammelt sich ein rothes, krystallinisches Pulver (A) an der Platinanode, welches man anfangs für goldhaltig hielt und sammelte. Die Zweifel, welche durch das Auftreten eines Niederschlags (B) von ähnlichem Ansehen aus einer Cyankupferlösung wegen des Goldgehaltes rege wurden, fanden sich durch die Analyse begründet, denn diese ergab in 100 Th :

	Kalium	Kupfer	Eisen	Cyan	entsprechend :
A	18,08	17,30	15,21	49,87	2 K, 2 Cu, 2 Fe, 7 Cy
B	10,41	24,94	15,17	49,28	K, 3 Cu, 2 Fe, 7 Cy

Obgleich beide ungezwungen auf bestimmte Formeln führen, so bleibe es doch unentschieden, ob sie feste Verbindungen der drei Cyanmetalle oder nur Gemische seien. Sie werden nur von Schwefelsäure, nicht von den andern Mineralsäuren, völlig aufgelöst.

Die erschöpfte Goldlösung liefert beim Abdampfen eine Salzmasse, welche zum Behuf einer Untersuchung in einem gufseisernen Kessel geschmolzen wurde. Es setzte sich ein Gemenge von reducirten Metallen ab, welches gewaschen und im Tiegel geschmolzen einen glasspröden Regulus bildete; dieser enthielt 53,25 pC. Kupfer, 15,69 Blei, 22,79 Zinn, 1,54 Eisen, 0,90 Silber, 1,40 Zink und 4,00 Gold.

Kobalt. Nickel.

Ueber Kobalt und Thénard's Blau vergl. S. 281.

Louyet (2) beschreibt das in einer Fabrik zu Birmingham befolgte Verfahren der Darstellung von Kobalt und Nickel

(1) Petersb. Acad. Bull. VIII, 113; Dingl. pol. J. CXIV, 356; J. pr. Chem. XLVIII, 372. — (2) Monit. ind. 1849, 1309; J. pharm.[3] XV, 204; Instit. 1849, 6; Pharm. Centr. 1849, 250; Dingl. pol. J. CXI, 272; J. pr. Chem. XLVI, 244.

Kobalt. Nickel.

aus der (ungarischen, gegen 6 pC. Nickel und 3 pC. Kobalt haltenden) Speifse mit. Sie wird zuerst mit etwas Kreide und Flufsspath durchgeschmolzen, die Schlacke weggeworfen, das Schmelzgut abgeschreckt, zu Schliech gemahlen und im Flammofen so lange (12 Stunden) geröstet, als sich noch arsenige Säure entwickelt. Der Gahrrost löst sich nunmehr fast vollständig in Salzsäure. Die Lösung in dieser Säure verdünnt man mit Wasser, versetzt sie mit Chlorkalk, um das Eisen in Oxyd zu verwandeln, und mit Kalkmilch, um dieses Oxyd und das Arsen auszufällen, wascht den (nicht weiter brauchbaren) Niederschlag aus, und leitet in die klare Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff, bis davon ein Ueberschufs vorhanden ist, d. h. bis eine abfiltrirte Probe von Ammoniak schwarz gefällt wird. Ist der (ebenfalls nicht weiter benutzbare) Niederschlag mit (schwefelwasserstoffhaltigem) Wasser gewaschen, so fällt man zuerst das Kobalt mit Chlorkalklösung, dann das Nickel mit Kalkmilch aus. — Der Kobaltniederschlag wird entweder schwach geglüht als Hyperoxyd, oder stark geglüht als Oxyd in den Handel gebracht (85 fr. 1 Kilog.), und soll sehr rein sein. Das gefällte Nickel wird mit Kohle reducirt, und den Argentanfabriken (zu 35 fr. 1 Kilog.) verkauft.

Legirungen.

Guettier (1) hat eine grofse Anzahl von Legirungen, nämlich aus 1) Zinn mit Zink, 2) Zinn mit Blei, 3) Zinn mit Zink und Blei, 4) Zink mit Blei, 5) Kupfer mit Zinn, 6) Kupfer mit Zink, 7) Kupfer mit Blei, 8) Kupfer mit Zinn und Zink, 9) Kupfer mit Zinn, Zink und Blei, in verschiedenen Verhältnissen dargestellt und auf ihre practisch wichtigen Eigenschaften geprüft, insbesondere auf Farbe, Glanz, Härte, Politurfähigkeit, Bruch und Gefüge, Verhalten beim Giefsen, unter dem Hammer und der Feile, sowie auf Leichtigkeit oder Schwierigkeit ihrer Darstellung.

(1) Aus Monit. industr. 1848, Nr. 1255 bis 1258 und Nr. 1261 bis 1268, in Dingl. pol. J. CXIV, 128. 196. 279.

Wir verweisen wegen der umfassenden Einzelheiten auf die Abhandlung.

Goldscheiderei mit Schwefelsäure.

Max Pettenkofer hat die bei seiner früheren Arbeit über die Goldscheiderei (1) versprochene Fortsetzung (2) über die Zugutemachung der Schlacken vom Schmelzen des Scheidegoldes mit Salpeter geliefert. Sie zerfällt in die Untersuchung der Schlacken selbst und in die vorgeschlagenen Methoden der Zugutemachung.

Die Schlacken sind graubraun, oft graugrün, von glasigem Bruch, und zeigen an der Berührungsfläche mit dem Regulus eine dünne, mattgelbe Goldhaut; sie bleiben selbst bei starker Hitze immer so dickflüssig, dafs die eingesprengten Metallkörner sich nur sehr unvollständig im Tiegel absetzen können. Mit Wasser übergossen zerfliefsen sie rasch und unter Erwärmung, an der Luft allmälig, zu einer sehr ätzenden Flüssigkeit, welche frei von Gold ist und eine bedeutende Menge eines grauen Pulvers hinterläfst. Sie enthalten Körner von Gold und Silber mechanisch beigemengt, ferner in chemischer Verbindung das Kali des Salpeters, die Bestandtheile der Schmelztiegel (Kieselerde, Thonerde, Kalk u. a.), bei der Scheidung mit Schwefelsäure gebildete unlösliche Metallverbindungen (schwefels. Bleioxyd, basisch-schwefels. Eisenoxyd, Schwefelkupfer), endlich durch die Einwirkung des Salpeters auf das Scheidegold gebildete Metalloxyde (Gold-, Platin-, Palladiumoxyd, Osmiumsäure). Diese Beimengungen erklären, warum das Gewicht der Schlacken immer dem des angewendeten Salpeters ziemlich gleichbleibt. — Nach mehrjähriger Erfahrung der Scheideanstalt zu München verliert das trockene Scheidegold beim Schmelzen mit Salpeter durchschnittlich 2 pC. seines Gewichtes. Bei einem Versuch im Kleinen und zwei Versuchen im grofsen Mafsstab fand Pettenkofer in den ausgelaugten Schlacken resp. 0,82, 1,25

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1031. — (2) Dingl. pol. J. CXI, 357.

Goldscheiderei mit Schwefelsäure.

und 0,67, im Mittel 0,9 pC. des Scheidegoldes an Gold, und 0,171, 0,098 und 0,116, im Mittel 0,128 pC. Platin. Dieses letztere findet sich nemlich in den Schlacken so angereichert, dafs es zuweilen $\frac{1}{8}$ des Goldes beträgt. Die grofsen Abweichungen im Goldgehalt der Schlacken bei dem immer gleichen Betrag des angewendeten Salpeters ($\frac{1}{18}$ des Scheidegoldes) findet Pettenkofer bei dem verschiedenen Hitzgrad, wobei mehr oder weniger edle Metalle suspendirt bleiben, und der ungleichen Menge der in die Schlacken gehenden anderen Bestandtheile sehr erklärlich. Dieser Goldgehalt ist bei grofsen Schmelzposten am gröfsten und umgekehrt, wenn sie, wie üblich, in gleichgrofsen Tiegeln geschmolzen werden. Er findet es übrigens nicht rathsam, so lange zu schmelzen, bis alles Regulinische zu Boden gesunken, da die Erfahrung lehre, dafs das Silber, anstatt wie gewöhnlich in der Schlacke zu bleiben, mit in den Regulus gehe, der dann, statt wie sonst um 0,001, bis 0,002 unter der völligen Feinheit bleibe.

Als das für die Praxis geeignetste Verfahren der Zugutemachung schlägt Pettenkofer folgendes vor. Die von mehreren Operationen gesammelten Schlacken werden mit Wasser übergossen und 8 bis 12 Tage stehen lassen, bis sie zu einem feinen Brei zerfallen sind, dem man (auf je 8 Theile trockne Schlacken) 2 Th. Bleiglätte, 1 Th. Weinstein, 4 Th. trockne Soda und 2 Th. Glaspulver zusetzt. Nachdem das Gemenge in einem kupfernen oder eisernen Kessel eingetrocknet ist, trägt man es portionenweise in einen rothglühenden Tiegel und schmilzt es unter allmälig verstärktem Feuer, bis zum ruhigen Flufs. Hat man diesem hinreichend Zeit gelassen, so findet sich nach dem Erkalten unter der graulichen Schlacke ein scharf abgeschiedener Regulus von Werkblei. Nach dem Abtreiben desselben auf dem Treibheerd wird der erhaltene Blick gekörnt und in einer Retorte in Königswasser gelöst. Die Dämpfe reifsen stets etwas Platin und Gold mit fort, wefshalb eine Vorlage anzulegen ist. Man erhitzt bis zur

gänzlichen Verjagung der Salpetersäure, filtrirt die entstandene Lösung vom Rückstand (Chlorsilber und Chlorblei) in eine Porcellanschale, und fällt sie in der Wärme mit Eisenvitriol. Das in Klumpen niedergefallene Gold wird decanthirt, ausgewaschen und (um eine Spur Palladium zu entfernen) mit $\frac{1}{32}$ Salpeter geschmolzen. Es ist feines Gold. Die vom Gold abgegossene Lösung wird mit metallischem Eisen gefällt, der Niederschlag (gröfstentheils Platin) mit Salpetersäure ausgekocht, dann in Königswasser gelöst und als Platinsalmiak gefällt. — Ein Versuch, die Schlacke mit Schwefelsäure aufzuschliefsen, führte auf practisch unüberwindliche Schwierigkeiten.

Goldscheiderei mit Schwefelsäure.

Verzinnen (Abbeitzen).

Nach Thomas und Delisse (1) soll bei Gegenwart von organischen Stoffen die verdünnte Säure, welche zum Abbeitzen des zu verzinnenden Eisens dient, lediglich die Oxydschichte auflösen, ohne das Metall selbst im geringsten anzugreifen, wodurch ein wesentlicher Uebelstand beim Verzinnen, besonders bei der Weifsblechfabrikation, gehoben wird. Sie fanden zu dem Zweck u. a. Zucker, Gummi, Pflanzenextracte, Fette geeignet. — Nach Versuchen von Lüdersdorff (2) ist für dieses, von ihm sehr empfohlene, Verfahren ein Zusatz von etwas Holz- oder Steinkohlentheer vollkommen ausreichend.

Sorel (3) empfiehlt zu gleichem Zweck, insbesondere für die Verzinnung von Gufseisen, dessen Oberfläche durch den Angriff der Säure leicht mit Kohlenstoff verunreinigt wird, einen Zusatz von Zinnsalz oder einem löslichen Kupfersalz zu 2 bis 4 pC. der verdünnten Säure.

Weifsblech, Benutzung der Abfälle.

E. Schunck (4) hat drei Methoden angegeben, um die Abfälle von Weifsblech auf Zinn und Eisen zugute zu machen. 1) Behandlung der Abfälle mit einer siedenden Lösung von Natriumschwefelleber. Es entsteht eine Lösung von

(1) Aus Mechanic's Mag., Dec. 1848, in Dingl. pol. J. CXI, 271. — (2) Dingl. pol. J. CXII, 460. — (3) Aus Monit. industr. 1849, Nr. 1319, in Dingl. pol. J. CXII, 121; J. chim. méd. [3] V, 721. — (4) Chem. Gaz. 1849, 327; Lond. J. of Arts 1849, 15; Dingl. pol. J. CXIII, 372.

Weifsblech, Benutzung der Abfälle.

Zweifach-Schwefelzinnnatrium. Man dampft sie zum Krystallisationspunkt ab, bringt die nach dem Abtropfen abgeprefsten Krystalle in einen Flammofen (wie solche beim Schmelzen des Bergzinns gebräuchlich), und setzt sie einer allmälig gesteigerten Hitze aus. Das Schwefelzinn verwandelt sich zuerst durch Röstung in Zinnoxyd, und wird dann mittelst eines Zuschlags von Kohle und Soda oder Kalk reducirt. Die hauptsächlich aus Schwefelnatrium bestehende Schlacke kann wieder auf Schwefelleber benutzt werden. — 2) Man bringt die Abfälle in eine heifse Lösung von Bleioxyd in Aetznatron- oder Kalilauge, oder 3) in eine gemischte Lösung von chroms. Kali und Aetzlauge. In jenem Fall schlägt sich metallisches Blei als schwarzes Pulver, in diesem grünes Chromoxyd nieder. In beiden Fällen erhält man eine Lösung von zinns. Alkali. Man läfst sie krystallisiren, und reducirt die Krystalle im Flammofen; es fällt dabei eine Schlacke, die aus kohlens. Natron besteht und wieder benutzt wird.

Nach dem ersten Verfahren, welches Schunck vorzieht, wird das Eisen vollkommen frei von Zinn, nach den beiden andern nur annähernd. In jedem Fall wird das Eisen gut gewaschen, in Packete geformt und geschweifst.

Schmiedbares Messing.

Seit etwa zwei Jahren sind von England aus Proben von einer messingartigen Legirung nach Deutschland gekommen, welche sich in der Glühhitze wie Schmiedeisen bearbeiten lassen soll. Diese schätzbare Eigenschaft bestätigte der niederöstreichische Gewerbverein, dessen Commission bei der Analyse einer englischen Probe 65,03 Kupfer und 34,76 Zink erhielt. Der Fabrikbesitzer Machts in Hannover fand, dafs eine von ihm dargestellte Legirung, aus 60 Kupfer und 40 Zink, das englische Metall noch an Schmiedbarkeit übertraf. Elsner (1) hat nun neuerdings eine Probe des letzteren, *Yellow metal* genannt, analysirt und 60,16 Kupfer auf 39,71 Zink gefunden. Dies ent-

(1) Aus Verh. Gew. Bef. Pr. in Dingl. pol. J. CXIII, 434.

spricht ziemlich nahe der Verbindung Cu_3Zn_2 (59,4 pC. Kupfer und 40,6 Zink). Ein auf seine Veranlassung aus 3 Th. Kupfer und 2 Th. Zink zusammengeschmolzener Stab liefs sich in der That zu einem Schlüssel ausschmieden. Die Legirung steht ihrer Farbe nach zwischen Tombak und Messing, hat starken Metallglanz, feines dichtes Gefüge, grofse (absolute?) Festigkeit, und ein spec. Gew. = 8,44 bei 10° Das mittlere spec. Gew. der Bestandtheile ist 8,08; es findet mithin Zusammenziehung statt.

Schmiedbares Messing.

Für den Eisenbahnbetrieb werden folgende, seit mehreren Jahren in Belgien angewendete Legirungen empfohlen (1) : 1) Für Gegenstände, welche besonders der Reibung ausgesetzt sind : 20 Th. Kupfer, 4 Zinn, 0,5 Antimon, 0,25 Blei. 2) Für Gegenstände, welche Stöfse auszuhalten haben : 20 Th. Kupfer, 6 Zink, 1 Zinn. 3) Für der Hitze ausgesetzte Gegenstände : 17 Th. Kupfer, 1 Zink, 0,5 Zinn, 0,25 Blei. Man soll die übrigen Metalle erst für sich zusammenschmelzen und dann dem Kupfer zusetzen.

Legirungen für Eisenbahnzwecke.

Der Spiegel (2) in dem berühmten Teleskop von Lord Rosse wiegt gegen 90 Ctr. und ist aus Kupfer und etwas weniger als der Hälfte Zinn zusammengeschmolzen. (Die Legirung Cu_4Sn würde aus 68,2 pC. Kupfer und 31,7 Zinn bestehen; dafür, dafs das Spiegelmetall eine wirkliche chemische Verbindung ist, spricht der Umstand, dafs schon kleine Verrückungen in der Mischung beim Bearbeiten fühlbar werden.)

zu Teleskopspiegeln.

Evans (3) bereitet ein Amalgam zum Plombiren der Zähne aus Zinn und Cadmium, welches vor dem Kupferamalgam den Vorzug hat, dafs es im Munde keine dunkle Farbe annimmt. Nach F. Varrentrapp (4) soll es aus 1 Th. Cadmium und 2 Th. Zinn durch Auflösen in über-

Cadmiumamalgam.

(1) Dingl. pol. J. CXIII, 463; Pharm. Centr. 1849, 797. — (2) Vergl. die S. 135 angef. Abhandlung. — (3) J. pharm. [3] XVI, 445; Dingl. pol. J. CXV, 397; Pharm. Centr. 1850, 80. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 256; Dingl. pol. J. CXV, 466.

schüssigem Quecksilber und Auspressen durch Leder dargestellt werden. Es erweicht durch Kneten ohne zu bröcklen, und erhärtet nach einiger Zeit wieder.

Britanniametall.

Köller (1) fand in einer aus England mitgebrachten Probe Blech von s. g. *Britannia metal* (der bekannten zu Theegeschirren und dergl. häufig verarbeiteten silberähnlichen Legirung) 85,72 pC. Zinn, 10,39 Antimon, 2,91 Zink und 0,98 Kupfer.

Letternmetall.

J. Moser (2) untersuchte zwei Metalllegirungen zu Lettern; sie waren von verschiedener Güte und ebenso abweichend in Bruch und Farbe. Sie enthielten im Allgemeinen Blei und Antimon, und von andern Metallen nur Kupfer und Zink in kleinen Mengen. Da die Legirungen beide nicht ganz homogen waren, so gelang es Moser, zum Behuf der Analyse Proben zu nehmen, welche frei von den letztgenannten Metallen waren. Er fand in der besseren Legirung (sp. Gew. = 9,54) 77,9 pC. Blei und 21,88 Antimon; in der weniger guten (spec. Gew. = 10,08) 82,8 Blei und 17,2 Antimon.

Schwefelsäurefabrikation

Ein Patent auf die Darstellung von Schwefel mittelst Zersetzung von Schwefelwasserstoff in glühenden Röhren haben A. Mac-Dougal und H. Rawson (3) genommen.

mittelst Salpetersäure.

A. Mac-Dougal und H. Rawson (4) fabriciren, nach einem patentirten Verfahren, die Schwefelsäure in einer Reihe von Woulfe'schen Flaschen, von welchen die vorderste mit Salpetersäure, die folgenden mit Wasser zu ½ angefüllt sind. Ein pneumatischer Apparat saugt einen Strom von schwefliger Säure (aus einem gewöhnlichen Brenner) und atmosphärischer Luft durch das ganze System und zwar durch die verschiedenen Flüssigkeiten hindurch, indem

(1) Aus Verhandl. niederöstr. G. V. in Dingl. pol. J. CIV, 335. — (2) Wien. Acad. Ber. 1849, Febr., 85. — (3) Chem. Gaz. 1849, 287. — (4) Daselbst.

Schwefelsäurefabrikation

die Verbindungsröhren jedesmal unter den Spiegel der Flüssigkeit geleitet sind. Wie man sieht, ist dieses Verfahren nur die Ausführung des bekannten Versuchs von Péligot im Grofsen.

mittelst Thon.

C. Blondeau (1) — veranlafst durch das Studium der Efflorescenzen von Erdbränden, wobei sich u. a. schweflige Säure entbindet und unter dem Einflufs der Luft und des Thons in Schwefelsäure verwandelt wird — versuchte die künstliche Darstellung dieser Säure unter denselben Bedingungen zu industriellen Zwecken. Es gelang ihm in kleinem Mafsstab, als er in einem Porcellanrohr in der Dunkelrothglühhitze zu gleicher Zeit schweflige Säure, Luft und Wasserdampf über einen thonigen Sand (*sable argileux*) streichen liefs.

mittelst Bimsstein.

R. Laming (2) hat ein Patent auf das im vorigen Jahresbericht, S. 1041, besprochene Verfahren genommen, Schwefelsäure ohne Bleikammern zu fabriciren. Der Bimsstein soll nach ihm durch Auskochen mit Schwefelsäure, Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser, Versetzen mit 1 pC. Braunstein und Ausglühen des Gemenges präparirt werden.

Chlorbereitung.

A. Mac-Dougal und H. Rawson (3) schlagen zur fabrikmäfsigen Entwicklung von Chlor einem Patent zufolge vor, die Salzsäure mit einem beliebigen chroms. Salz zu zersetzen. Aus den hierbei als Nebenproduct entstehenden Chlorverbindungen des Chroms soll chroms. Salz durch Behandlung mit Salpetersäure und darauffolgendes Durchglühen regenerirt werden.

Elsner (4) fand in einem käuflichen Braunstein, welcher mit salzsäurefreier Schwefelsäure Chlor entwickelte, 1,75 pC. Chlorcalcium neben 1,25 Kalk. Er schliefst daraus auf eine Fälschung mit verdorbenem Chlorkalk.

(1) Compt. rend. XXIX, 405; Dingl. pol. J. CXV, 210; Pharm. Centr. 1849, 876. — (2) Lond. Journ. of arts 1848, 342; Dingl. pol. J. CXIII, 128. — (3) Chem. Gaz. 1849, 288. — (4) Aus dem Berl. Gew., Industr. u. Handelsblatt in Dingl. pol. J. CXII, 461.

Sodafabrikation. Analysen ihrer Producte.

F. Muspratt und J. Danson (1) haben nachstehende Analysen von verschiedenen Producten der Sodafabrikation, aber ohne alle Angabe der Methode, bekannt gemacht. Sie untersuchten : A) Sodasalz (calcinirte Soda) für Seifensieder; B) dasselbe für die Spiegelgiefsereien; C) rohe Soda; D) Rückstand vom Auslaugen der vorigen, frisch; E) denselben 6 Wochen alt; F) Glaubersalz zu A, B u. C. — Der wässrige Auszug aus verwittertem Sodarückstand giebt beim Eindampfen, wie bekannt, eine farblose Krystallmasse, welche beim Erhitzen viel schweflige Säure entwickelt und Schwefel absetzt; es mufs daher auffallen, dafs in E) der unterschwefligen Säure nicht erwähnt ist.

Bestandtheile :	A	B	C	D	E	F
Kohlens. Natron	77,08	78,55	28,89	—	—	—
Schwefels. „	5,11	1,70	0,82	—	—	95,94
Kiesels. „	2,40	0,25	—	—	—	—
Natronhydrat	4,88	4,15	8,27	—	—	—
Schwefelnatrium	0,63	—	0,40	1,44	2,87	—
Chlornatrium	7,13	5,62	3,07	—	—	—
Kohlens. Kali	0,20	—	—	—	—	—
Schwefels. Kalk	—	—	—	2,53	4,59	0,57
Kohlens. „	0,32	0,33	14,22	41,20	28,42	—
Kalkhydrat	—	—	9,24	8,72	12,03	—
Einfach-Schwefelcalcium	0,20	—	25,86	25,79	36,70	—
Zweifach „	—	—	—	5,97	0,62	—
Schwefels. Magnesia	—	—	—	—	—	0,14
Kiesels. „	—	—	2,03	3,68	1,78	—
Eisenoxyd	0,32	0,27	—	—	—	0,29
Eisenchlorid	—	—	—	—	—	1,36
Phosphors. Erden mit Eisenoxyd und Thonerde	—	—	6,28	8,91	7,40	—
Wasser	1,06	8,65	0,99	1,73	10,59	1,31 (Wasser und freie Säure)
Freie Säure	—	—	—	—	—	
Kohle	0,66 (Kohle und Sand)	0,48	—	—	—	—
Sand						0,40
Summe	99,99	100,00	100,02	99,92	100,00	100,01

Salze. Glaubersalzfabrikation.

E. Thomas, Dellisse und Boucard (2) haben ein Verfahren angegeben, um das Kochsalz mittelst Schwefelkies in

(1) Chem. Soc. Qu. J. II, 216. — (2) Technologiste 1849, 347; Dingl. pol. J. CXII, 208; Instit. 1849, 43; Compt. rend. XXVIII, 188.

Glaubersalz zu verwandeln. Sie destilliren ⅓ vom Schwefel des Kieses ab und lassen den Rückstand in Haufen an der Luft liegen; er verwittert dann sehr rasch. Durch Auslaugen gewinnen sie daraus eine Lösung von Eisenvitriol von 23° B., welche mit Dampf auf 15° erwärmt und in gemauerten Behältern bei Frostkälte mit einer Lösung von Kochsalz von 25° B. vermischt wird, und zwar mit etwas mehr, als gleichen Aequivalenten entspricht. Das auskrystallisirte, von der Mutterlauge getrennte, rohe Glaubersalz wird in ⅓ Wasser aufgelöst, bei 32° mittelst 1 bis 2 pC. Kalkmilch vom Eisen befreit, durch ein Vacuumfilter filtrirt und eingedampft. — Sie berechnen nach diesem Verfahren eine Ersparnifs von ⅓ der Gestehungskosten des aus Schwefelsäure und Kochsalz fabricirten Glaubersalzes.

Glaubersalzfabrikation.

A. Arrott (1) hat ein Patent auf ein neues Verfahren genommen, Kochsalz aus den Soolen darzustellen. Es ist eine Anwendung der (zuerst von Fuchs beobachteten) Erscheinung, dafs eine in der Siedehitze gesättigte, Chlorcalcium oder Chlormagnesium haltende Kochsalzlösung beim Erkalten Krystalle von Kochsalz absetzt. Die Soole soll nach dem Patent zu diesem Zweck mit einer hinreichenden Menge des einen oder andern dieser Chlorüre versetzt werden. Diese künstliche Erschwerung des Siedbetriebs dürfte schwerlich in der Praxis Eingang finden.

Kochsalzgewinnung.

J. Usiglio (2) hat, im Zusammenhang mit seiner im Jahresber. f. 1848 u. 1849, S. 999 mitgetheilten Analyse des Wassers vom Mittelmeer und mit Rücksicht auf die Gewinnung des Seesalzes daraus, dieses Wasser einer methodischen Verdunstung unter ähnlichen Umständen wie in den Salzgärten im Grofsen unterworfen, und die Producte für eine Reihe von Graden der zunehmenden Concentration untersucht. — Das unveränderte Meerwasser zeigt 3,5° B.; in der nachstehenden Tabelle sind die Niederschläge und

(1) Lond. Journ. of arts 1849, 105; Dingl. pol. J. CXII, 112. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 172.

Kochsalzgewinnung.

Krystallisationen nach Gewicht und Zusammensetzung angegeben, wie sie den Dichten in der 1. Columne entsprechen.

Dichte der Flüssigkeit nach Graden des Baumé'schen Aräometers	Volum der jedesmaligen Mutterlauge. Liter	Abgeschiedenes Salz (in Grm.)						
		Eisenoxyd	Kohlens. Kalk	Schwefels. Kalk mit Hydratwasser	Chlornatrium	Schwefels. Magnesia	Chlormagnesium	Bromnatrium
3,5	1,000							
7,1	0,533	0,003	0,064	—	—	—	—	—
11,5	0,316	—	Spur	—	—	—	—	—
14,0	0,245	—	Spur	—	—	—	—	—
16,75	0,190	—	0,053	0,560	—	—	—	—
20,60	0,144	—	—	0,562	—	—	—	—
22,00	0,131	—	—	0,184	—	—	—	—
25,00	0,112	—	—	0,160	—	—	—	—
26,25	0,095	—	—	0,051	3,261	0,004	0,008	—
27,00	0,064	—	—	0,148	9,650	0,013	0,036	—
28,50	0,039	—	—	0,070	7,896	0,026	0,043	0,073
30,20	0,030	—	—	0,014	2,624	0,017	0,015	0,036
32,40	0,023	—	—	—	2,272	0,025	0,024	0,052
35,00	0,016	—	—	—	1,404	0,538	0,027	0,062
Summe (Grm.) :		0,003	0,117	1,749	27,107	0,624	0,153	0,222

Die Zusammensetzung der correspondirenden Mutterlaugen hat Usiglio nur für drei verschiedene Dichtigkeiten mit nachstehenden Resultaten ermittelt (die Tabelle giebt die in 1 Liter Mutterlauge enthaltenen Bestandtheile in Grm.):

Dichte	25° B. = 1,210 spec. Gew.	30° B. = 1,264 spec. Gew.	35° B. = 1,320 spec. Gew.
Schwefels. Kalk .	2,07	—	—
„ Magnesia	22,64	78,76	114,48
Chlormagnesium .	29,55	101,60	195,31
Chlorkalium . . .	4,90	18,32	32,96
Bromnatrium . .	5,23	14,72	20,39
Chlornatrium . .	268,90	212,80	159,79
Summe d. Bestandth.	333,29	426,20	522,93

So weit sind die beobachteten Erscheinungen mit den bei dem Betrieb der Salzgärten vorkommenden vollkommen übereinstimmend. Allein jenseits der Dichte des verdunsteten Seewassers von 35° B. (= 1,32 spec. Gew.) treten bei diesem Betrieb Verwicklungen ein, weil alsdann die sich bildenden Krystallisationen nicht mehr ausschliefsliche

Kochsalzgewinnung.

Function der Verdunstung, sondern zugleich des Temperaturwechsels zwischen Nacht und Tag sind. Es krystallisiren nämlich während der Nacht durch Abkühlung Salze, welche sich mit der steigenden Tageswärme theilweise wieder auflösen. Dadurch ändert sich der normale Zustand der Flüssigkeit so sehr, dafs sich der weitere Erfolg des Betriebs nicht mehr vorausbestimmen läfst, sondern den Zufällen der Witterung verfällt. Diese Schwierigkeiten suchte Usiglio durch öfteres Decanthiren der Mutterlauge von den jedesmaligen Krystallisationen abzuschneiden. Mit dieser Vorsichtsmafsregel liefsen sich in dem in dünnen Schichten der Luft ausgesetzten Wasser von 35° B. nacheinander folgende Krystallisationen unterscheiden. In der ersten Nacht reichliche Abscheidung von fast reinem Bittersalz; die *erste Mutterlauge* giebt dann, nach weiterer Verdunstung am folgenden Tage, ein Gemenge von Kochsalz, Bittersalz und zuweilen Chlorkalium. Die davon getrennte *zweite Mutterlauge* setzt durch die Abkühlung in der Nacht aufs Neue ziemlich reines Bittersalz ab; die *dritte Mutterlauge* (von 33 bis 34° B. = 1,308 bis 1,320 spec. Gew.) giebt in Folge der weitern Verdunstung während des nächsten Tags eine sehr gemischte Krystallisation aus Bittersalz und Kochsalz, Chlor- und Brommagnesium und schwefels. Magnesia-Kali (für welches auch Usiglio die Formel 2 SO_3, MgO, KO + 6 HO fand). Die davon getrennte *vierte Mutterlauge* liefert mit eintretender Abendkühle und während der Nacht ein neues Doppelsalz, nach Usiglio von der Formel Cl_3, Mg_2, K + 12 HO, oft mit ersterem Doppelsalz gemengt. Die *fünfte Mutterlauge* liefert während des nächsten Vormittags, wobei ihre Dichtigkeit 37° B. (= 1,359 spec. Gew.) erreicht, keine Krystalle; erst am Mittag erscheint wieder jenes Doppelchlorür, ebenso während der Nacht, aber dann, wenn die Temperatur zu schnell oder zu stark sinkt, mit Bittersalz gemengt. Die Flüssigkeit (*letzte Mutterlauge*) hat nunmehr 38° B. (= 1,372 spec. Gew.) erreicht und den gröfsten Theil ihrer Salze

abgesetzt; sie enthält noch etwas Kochsalz und Bittersalz und viel Chlormagnesium, welches letztere im Herbst bei + 5 bis 6° reichlich auskrystallisirt.

Schwefels. Ammoniak.

R. Smith (1) hat das schwefels. Ammoniak als Präservativ gegen die Verbrennlichkeit des Holzes, insbesondere zum Schiffsbau, vorgeschlagen. Er fand, dafs sich das Salz bei 280° zersetzt; es entweicht Ammoniak, die Schwefelsäure bleibt gröfstentheils im Holz, zugleich wirken aber auch sie und das Ammoniak unter Entwicklung von Stickstoff und schwefliger Säure aufeinander ein. — Er sieht den Vorzug dieses Salzes darin, dafs es das Holz und zugleich die umgebende Atmosphäre zum Brennen ungeschickt macht. —

Bleiweifsfabrikation.

Th. Richardson (2) hat ein Patent auf eine Modification der holländischen Bleiweifsfabrikation genommen. Er bringt das feingekörnte, mit 1 bis 1,5 pC. Essig befeuchtete Blei in die (vom Boden aus mit Dampf auf etwa 35° erwärmten) Fächer eines hölzernen Kastens, in welchen ein Strom von Kohlensäure und hinreichend Dampf geleitet wird, um die Atmosphäre im Inneren und das Blei eben feucht zu erhalten. Nach 10 bis 14 Tagen ist die Umwandlung vollendet. Das rohe Bleiweifs wird wie gewöhnlich gewaschen und geschlemmt. — Hugh Lee Pattinson (3) hat ein Patent auf die Fabrikation des basischen Chlorbleis als Ersatzmittel des Bleiweifses genommen. Er vermischt eine heifse Lösung von Chlorblei, die im Cubikfufs 24½ Loth enthält, mit einem gleichen Volum gesättigten Kalkwassers. Es setzt sich sogleich ein Niederschlag von basischem Chlorblei ab, welcher von der klaren Flüssigkeit (einer schwachen Chlorcalciumlösung) getrennt, gewaschen und getrocknet wird. Da 1 CF. gesättigtes Kalkwasser 2½ Loth Kalk enthält, so wirken die beiden Körper im Verhältnifs von CaO:

(1) Phil. Mag. [3] XXXIV, 116; Dingl. pol. J. CXI, 382. — (2) Lond. Journ. of arts 1849, 193; Dingl. pol. J. CXII, 204. — (3) Chem. Gaz. 1849, 366; aus Repert. pat. invent. 1849, 150 in Dingl. pol. J. CXIV, 126.

2 PbCl auf einander ein. Pattinson will nun gefunden haben, dafs unter diesen Umständen der Kalk (oder sein Aequivalent an Kali, Natron, Ammoniak oder Baryt) jedesmal die bestimmte Verbindung PbCl + PbO, HO niederschlage, welche eine glänzend weifse Farbe und viel Deckkraft habe.

Gypsbrennen.

Violette (1) hat das von ihm auf die Holzverkohlung angewendete Princip der Dampfheizung (Jahresber. für 1847 u. 1848, S. 1120) auf das Gypsbrennen ausgedehnt. Der Gyps fiel weifser und ebenso gut als nach der üblichen Methode aus; es sind jedoch nach Violette's eigenen Versuchen 6 Stunden nöthig, um ihn in den Zustand zu bringen, welchen die Bildgiefserei erfordert. Ein Cub.-Meter (= 1300 Kilogr.) Gyps bedürfe 520 Kilogr. Dampf, welchem man am besten eine Spannung von ½ Atmosphäre gebe.

Hydraulischer Kalk.

A. Hopfgartner (2) hat unter der Leitung von Pettenkofer zwei hydraulische Kalke untersucht. A englischen s. g. Portland-Cement, ein graues, ins Grünliche gehendes, sandig anzufühlendes Pulver; spec. Gew. = 3,050; erhärtet unter Wasser in sehr kurzer Zeit und zwar gleichmäfsig durch die ganze Masse. B Mergel aus der Gegend von Tegernsee; leichtes, sich mehlig anfühlendes Pulver vom spec. Gew. = 2,723; erhärtet langsam, blättert sich oft in gröfseren Massen und bleibt im Innern nach der Erhärtung noch lange zerreiblich. — Die Resultate s. in der Tab. S. 648. Pettenkofer schliefst aus diesen Analysen, dafs die wesentliche Bedingung der Erhärtung nicht sowohl in der Quantität des thonigen (in verdünnter Salzsäure unlöslichen) Theils, als vielmehr in dessen Zusammensetzung zu suchen sei, welche bei verschiedenen hydraulischen Kalken beträchtlich variiren. Er führt ferner aus, dafs neben der Zusammensetzung und der Behandlung in Feuer und Wasser auch das Volum, welches ein gegebenes Gewicht des gepulverten

(1) Technologiste 1849, 411; Instit. 1849, 66; Dingl. pol. J. CXII, 360. — (2) Dingl. pol. J. CXIII, 351. 357.

Hydraulischer Kalk.

Kalks einnimmt, auf die Erhärtungsfähigkeit von Einflufs sei. Er fand in diesem Sinne, dafs ein und dasselbe Gefäfs unter gleichen Umständen 31,8 Gewichtsth. Portland- und nur 17,5 bairischen Cement als (durch dasselbe Sieb getriebenes) Pulver fafste. Die Theilchen des gepulverten Portland-Cements erscheinen nämlich unter dem Mikroscop als Blättchen und legen sich daher dichter zusammen, als das körnige Pulver des bairischen Cements. Man sieht, dafs jene Zahlen in einem ganz andern Verhältnisse als die spec. Gewichte stehen. — Der Portland-Cement zog in derselben Zeit nur 0,65 pC. (Kohlensäure und Wasser) an, in welcher der bairische Cement 4,47 aufnahm.

Santorin.

L. Elsner (1) fand für den s. g. *Santorin*, ein von der griechischen Insel gleiches Namens stammendes, an der Küste von Dalmatien häufig zu Wasserbauten gebrauchtes Gestein, die unter C angegebene Zusammensetzung. Der Santorin hat mit dem Trafs den vulkanischen Ursprung und das äufsere Ansehen gemein, unterscheidet sich aber durch seine viel geringere Aufschliefsbarkeit mittelst Säuren, und dadurch, dafs er seine unter Wasser gewonnene Härte an der Luft wieder verliert.

	A	B	C
Kalk	54,11	52,11	2,36
Magnesia	0,75	3,05	—
Kali	1,10	1,00	3,18
Natron	1,66	0,25	4,71
Thonerde	7,75	3,38	13,31
Eisenoxyd (mit Spuren von Manganoxyd)	5,30	3,20	5,50
Manganoxydul	—	—	0,73
Kieselerde	22,23	20,82	68,50
Kohlensäure	2,15	4,75	—
Phosphorsäure	0,75	2,55	—
Schwefelsäure	1,00	0,57	—
Unaufgeschlossener Thon (Sand)	2,20	1,90	—
Durch Wasser ausziehbar	—	—	0,31
Wasser	1,00	6,00	1,45
	100,00	99,58	100,00

(1) Verh. Bef. Gew. Pr. 1849, 2. Lief.; Dingl. pol. J. CXIII, 157; Pharm. Centr. 1849, 668.

Glas mit Borsäure geschmolzen.

Die Unschmelzbarkeit des böhmischen Schleifglases in Oefen mit Steinkohlenfeuer und bedeckten Häfen hat bisher die Verpflanzung dieser Industrie auf französischen Boden verhindert. Maës (1) giebt an, dafs es ihm gelungen sei, diese Schwierigkeit durch Hinzufügung von einigen pC. Borsäure zu dem Satz (der sonst nur aus Quarzsand, Kalk und Pottasche besteht) zu überwinden. Das Glas soll allen Anforderungen des Glanzes, der Klarheit und der Dauerhaftigkeit (?) entsprechen. — Versuche mit Borosilikaten von Zink mit Kali oder Natron, sowie von Baryt mit Kali, scheinen ihm die Einführung der ersteren in den Glashüttenbetrieb in Aussicht zu stellen.

Englisches Spiegelglas.

J. E. Mayer und J. S. Brazier (2) haben verschiedene Sorten von englischem Spiegelglas analysirt, welche abstammten : A von der British Plateglass Company in St. Helens, B von der London Thames Plateglass Company in Blackwall, C von der London und Manchester Plateglass Company in St. Helens. Wasser löste aus den feingeriebenen Proben nach 24stündiger Digestion nur Spuren auf. Die Analyse (wobei die Alkalien durch Aufschliefsen mit Flufssäure bestimmt wurden) ergab in 100 Theilen :

	A	B	C
Spec. Gew. . .	2,319	2,242	2,408
Kieselerde . .	77,36	78,68	77,91
Kali	3,01	1,35	1,72
Natron . . .	13,06	11,63	12,36
Kalk	5,31	6,10	4,85
Mangan . . .	—	—	Spur
Eisenoxyd . .	0,92	Spur	—
Thonerde . .	Spur	2,68	3,60
	99,67	100,44	100,44

Sie berechnen daraus für A und C die Formel 3 RO, 9 SiO_3 für B 3 RO, 8 SiO_3, wobei sie Kali, Thonerde und Eisenoxyd nicht berücksichtigen. Geschieht diefs

(1) Compt. rend. XXIX, 452; Dingl. pol. J. CXIV, 276. — (2) Chem. Soc. Qu. J. II, 208; Edinb. new phil. J. 1849, 316; Dingl. pol. J. CXV, 206; Pharm. Centr. 1849, 825.

jedoch, so ergeben sich alle drei Glasarten als Gemische von 2 RO, 5 SiO_3 mit wechselnden Mengen von R_2O_3, 3 SiO_3.

Entglasung. E. Splitgerber (1) hat eine Reihe von Beobachtungen über die Entglasung mitgetheilt. Darnach tritt diese Erscheinung am leichtesten bei Gläsern von hohem Kalk- und Thonerdegehalt (also wohl bei den strengflüssigeren Sorten) ein, und sind die mit Soda geschmolzenen derselben mehr unterworfen als die mit Pottasche geschmolzenen. Er glaubt, dafs es zweierlei Entglasungen gebe, eine mit krystallinischen und eine mit amorphen Ausscheidungen, welche auch gleichzeitig auftreten. Stets ändere sich dabei die Dichte des Glases; sie verminderte sich bei einer amorphen Entglasung (von 2,571 auf 2,562) und wuchs bei einem Fall von gemischter Entglasung (von 2,485 auf 2,503). Es entging Splitgerber nicht, dafs seine zur Entglasung der Hitze ausgesetzten Proben zugleich an Gewicht verloren, indem sich ein Theil des Alkalis verflüchtigte. Dieser Verlust ist bei Natrongläsern bedeutender, als bei Kaligläsern, beträgt jedoch nur ein Bruchtheil eines Procentes, wefshalb Splitgerber nicht glaubt, dafs er Ursache der Entglasung sei. Beim Schmelzen des Glases aus den Bestandtheilen ist diese Verflüchtigung höchst beträchtlich; sie betrug in drei von Splitgerber im Interesse der Fabrikation angestellten Versuchen resp. 13 pC. u. 24 pC. des dem Glassatz zugesetzten Natrons und 11 pC. des Kalis.

Glasversilberung. Th. Drayton (2) hat sein früheres Verfahren (3), Glas (mittelst ätherischer Oele) zu versilbern, durch das Folgende ersetzt. Man soll ein filtrirtes Gemenge von 1 Th. Ammoniakflüssigkeit, 2 salpeters. Silber, 3 Wasser und 3 Weingeist mit dem vierten Theil (in schwachem Weingeist

(1) Pogg. Ann. LXXVI, 566; J. pr. Chem. XLVIII, 82; im Ausz. Dingl. pol. J. CXIII, 28; Pharm.Centr. 1849, 812; Berl. Acad. Ber. 1849, 53; Instit. 1849, 254. — (2) Lond. Journ. of arts 1849, 414; Dingl. pol. J. CXIII, 212; Pharm. Centr. 1849, 751. — (3) Dingl. pol. J. XCIII, 187.

gelösten) Traubenzucker versetzen. Diese Flüssigkeit giebt bei etwa 70° auf Glas einen Silberspiegel (welcher übrigens auf gröfseren Flächen sehr schwer fleckenfrei zu erhalten ist). Vergl. auch S. 473.

Glasfarben.

G. Bontemps (1) hat viele Beobachtungen gemacht und gesammelt über die Abhängigkeit der Farbe, welche ein Metalloxyd in Glas hervorbringt, von der Temperatur bei welcher sie dargestellt wird. Wir entnehmen daraus, unter Hinweglassung vieles Bekannten, das Folgende. *Eisen*, welches sonst nur rothe oder grüne Färbungen erzeugt, giebt in Fensterglas oft eine bläuliche, in erkaltendem Bouteillenglas einen dunkelblauen Ton. — Bleibt mit *Mangan* gefärbtes Glas zu lange im Schmelzfeuer oder in der Muffel, so geht das Violett in's Hellrothbraune, dann in's Gelbe und zuletzt in's Grüne über. Weifses mit etwas Braunstein geschmolzenes Glas wurde im Lichte gelb, während ein Bruchstück derselben Masse bei abgehaltenem Lichte weifs blieb. Manganhaltiges Fensterglas, bis zur beginnenden Entglasung im Kühlofen gelassen, wird im Innern halbdurchsichtig, weifslich, nur äufserlich violett. — *Kupfer*-Rubinglas, nach dem Anlassen einem höheren Hitzgrad ausgesetzt, geht aus dem Carmoisin durch Purpur in's Bläuliche über, bevor es sich entfärbt. — Mit *Silber* gelb gefärbte Gläser werden bei übertriebener Temperatur opalisirend, dann bei zunehmender Undurchsichtigkeit gelbbraun. — Die Farbenveränderung, welche *Gold*rubin bei steigendem Hitzgrad zeigt, glaubt Bontemps einem Silbergehalt zuschreiben zu können. — Der *Kohle* schreibt er die Eigenschaft zu, das Glas gelb, bei wiederholter Erhitzung bis dunkelroth zu färben.

Porcellan.

W. Wilson (2) fand im Berliner Porcellan (Stück einer Abdampfschale) 71,34 pC. Kieselerde, 23,76 Thon-

(1) Phil. Mag. [3] XXXV, 439; Chem. Gaz. 1849, 406; Instit. 1849, 382; J. pr. Chem. XLIX, 175; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 247; Dingl. pol. J. CXIV, 394. — (2) Chem. Soc. Qu. J. II, 154; Pharm. Centr. 1850, 13.

Porcellan. erde, 1,74 Eisenoxyd, 0,57 Kalk, 0,19 Magnesia und 2,00 Kali.

Es ereignet sich zuweilen, dafs das Porcellan bei mifslungenem Brand anstatt weifs mit einer schmutzig-gelben Farbe aus dem Ofen kommt. Diese Färbung, welche Ebelmen und Bontemps von der Kohle (rufsiger Flamme) ableiten, schreibt Arnoux (1) dem Eisenoxyd zu.

Aventuringlasur. A. Wächter (2) giebt folgende Vorschrift zur Bereitung einer aventurinähnlichen Porcellanglasur. Man soll 31 Th. Kaolin von Halle, 43 Quarzsand, 14 Gyps, 12 Porcellanscherben, sämmtlich feingeschlämmt und innigst gemengt, mit 300 Th. Wasser anrühren, und dem entstehenden Glasurbrei nacheinander die Lösungen von 19 Th. zweifach-chroms. Kali, 47 Bleizucker, 100 Eisenvitriol und soviel Ammoniakflüssigkeit zusetzen, als nöthig ist um das Eisen vollständig zu fällen. Nach dem Entfernen der Kali- und Ammoniaksalze durch mehrmaliges Decanthiren ist die Glasurmasse fertig, und wird auf die bekannte Weise durch Eintauchen der verglühten Waare aufgetragen und im Porcellanofen eingebrannt. Nach dem Erkalten zeigt die bräunliche Grundmasse krystallinische, goldglänzende (unter dem Mikroscop und im durchfallenden Lichte grüne, durchsichtige) Blättchen, welche Wächter für Chromoxyd oder Chromoxyd-Eisenoxyd hält.

Porcellanfarben. Nach Salvétat (3) ist das Platin bei weitem die vorzüglichste graue Farbe auf Porcellan, und wird es in Sèvres schon seit 1848 zu diesem Zweck gebraucht. — Palladium und Ruthenium geben ein röthlicheres, Iridium ein kaum so angenehmes und weit kostspieligeres Grau, als das so leicht darzustellende aus Platin. Die Oxyde von Kobalt und Eisen, mit oder ohne Mangan, geben bekanntlich schwarz, bei vergröfsertem Versatz mit Flufs grau; bei

(1) Instit. 1849, 408. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXX, 57; Dingl. pol. J. CXIII, 213; Pharm. Centr. 1849, 505. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXV, 342; J. pr. Chem. XLVII, 232; Dingl. pol. J. CXII, 45; Pharm. Centr. 1849, 260.

der Veränderlichkeit des zu Grunde liegenden Blau und Roth läfst sich die Intensität des entstehenden grauen Tons nur nach sehr grofser Uebung vorausbestimmen. Vor diesem gemischten Grau hat daher das aus Platin in der grofsen Sicherheit der Anwendung einen Vortheil voraus. Man mischt nach Salvétat 1 Th. gepulverten Platinschwamm (aus Platinsalmiak) mit 3 Th. Flufs (aus 3 Mennige, 1 Sand und ½ geschmolzenen Borax).

Schmelzfarben.

L. Bohlen (1) hat seine Erfahrungen über die Bereitung der Schmelzfarben mitgetheilt. Für die Darstellung von *Goldpurpur* scheint ihm folgende Vorschrift entschieden den Vorzug zu verdienen : In eine kühl gehaltene Mischung aus 4 Th. reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1,24), 1 reiner Salzsäure und ¼ Weingeist (von 80 pC.) soll man so lange Zinn eintragen, als noch etwas aufgelöst wird, die abgegossene Flüssigkeit mit dem 80 fachen Gewicht destillirten Wassers verdünnen und mit einer möglichst säurefreien Lösung von Gold in Königswasser fällen. Der Niederschlag ist sowohl im frischen als trocknen Zustand purpurroth. — Er schlägt ferner vor, den Purpur für Rosa nicht mit kohlens. Silberoxyd, sondern mit (in Honig) feingeriebenem Blattsilber zu versehen; als Flufs dient in beiden Fällen ein Satz aus 6 Th. Mennige, 2 Kieselerde und 5 gebrannten Borax. — Für *Chromgrün* empfiehlt er, trotz der Kostspieligkeit, die Darstellung des Chromoxyds aus chroms. Quecksilberoxydul und Ausglühen des Präparats (mit oder ohne Kobaltoxyd, mehrere Stunden) bis zur gewünschten Farbenabstufung. — Für *Kobaltblau* schlägt Bohlen eine neue Methode vor, Kobaltoxyd darzustellen, welche für technische Zwecke ein eben so brauchbares, wenn auch nicht gleichreines Präparat liefere. Er röstet die gepulverten (sächsischen, Thüringer oder Tunaberger) Glanzkobalte mit ⅛ Kohlenpulver so lange, als Arsen-

(1) Arch. Pharm. [2] LVII, 276; Dingl. pol. J. CXIII, 118; Pharm. Centr. 1849, 347.

Schmelzfarben.

dämpfe entweichen (eine sehr langwierige Operation), und kocht sie in einem Gemisch von 4 Th. Salpetersäure, 1 Salzsäure und 15 Th. Wasser 2- bis 3mal aus. Er verdampft alsdann die verdünnte und filtrirte Lösung zur Trockne, wobei sich arsens. Eisenoxyd ausscheidet, welches durch Wiederauflösen und eine zweite Filtration getrennt wird, und setzt der grünen (Kobalt, Eisen, Nickel und Mangan haltenden) Lösung so lange kohlens. Kali zu, bis der anfangs schmutzig-röthliche Niederschlag anfängt blau zu werden, wozu viel Vorsicht gehört wenn kein Verlust an Kobalt stattfinden soll. Es folgt die dritte Filtration und gänzliches Ausfällen des Kobalts aus der schön rothen Flüssigkeit mit kohlens. Kali. Man glüht nun den gewaschenen und getrockneten Niederschlag mit 1 Th. Kieselerde und 1½ Th. Zinkoxyd in einem hessischen Schmelztiegel zwei Stunden lang im Gebläsefeuer, und setzt der fein zerriebenen Fritte ihr gleiches Gewicht Bleiglas als Flufs zu. — Als Surrogat des *Urangelbs* empfiehlt Bohlen endlich, im Fall keine Pechblende zu Gebote steht, folgende Schmelzfarbe : 12 Th. weifses Antimonoxyd, 6 Zinkoxyd, 8 gebrannter Borax, 12 Kieselerde, 1½ trocknes kohlens. Natron, und 1 Eisenoxydhydrat werden für Glasmalerei mit 96 Th., für Porcellanmalerei hingegen mit 48 Th. Mennige gemengt und geschmolzen.

Salvétat (1) hat die Einflüsse studirt, von welchen das Gelingen und die Schönheit der mit Eisenoxyd präparirten Schmelzfarben abhängt, welche bekanntlich vom Orange durch Violett bis ins Graue gehen. Er hat zu dem Ende ein Sortiment dieser Farben von Pannetier analysirt, welche im höchsten Ruf stehen, und erhielt für 100 Th. nachstehendes Resultat (die Farben sind nach der in Sèvres üblichen Bezeichnung geordnet) :

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 333; J. pr. Chem. XLIX, 210; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXII, 114; Pharm. Centr. 1850, 56.

Schmelzfarben.

	Kieselerde	Bleioxyd	Borax	Eisenoxyd	Zinkoxyd	Thonerde	Manganoxyd
Rouge orangé . . .	17,48	51,54	18,08	14,10	3,80	Spur	—
„ capucine . .	16,60	50,39	12,51	20,50	—	Spur	—
„ sanguin . . .	16,90	49,51	13,39	19,70	—	0,5	—
„ de chair . .	16,60	49,18	14,22	20,00	—	Spur	—
„ carminé . .	16,30	50,02	13,68	20,00	—	Spur	—
„ laqueux . . .	16,40	49,44	15,96	18,20	—	Spur	—
„ violâtre pâle .	16,85	50,66	12,66	19,83	—	Spur	—
„ „ . . .	16,39	50,52	12,01	21,08	—	Spur	—
„ „ foncé .	16,56	50,09	15,36	17,99 *)	—	Spur	—
„ „ très foncé	16,40	50,60	12,14	18,71	—	Spur	2,15
Gris de fer	17,09	47,30	17,01	18,60 *)	—	Spur	—

*) einschliefslich des Manganoxyds.

An diese Ergebnisse knüpft Salvétat mehrere practisch-wichtige Folgerungen. Zunächst die Bestätigung der Thatsache, dafs das Eisenoxyd für sich allein jeden Ton vom *rouge capucine* bis *rouge violâtre* zu liefern vermag, und dafs der jedesmalige Ton allein von dem Hitzgrad abhänge, bei welchem das Oxyd bei seiner Darstellung ausgeglüht worden; es liefert bei niederen Hitzgraden ein ins Gelbe, bei hohen Hitzgraden ein ins Blaue gehendes Roth; die Reinheit eines Tons ist nur dann vollkommen, wenn alle Moleküle des Oxyds gleichmäfsig dem entsprechenden Hitzgrad ausgesetzt waren, weil die schwächer geglühten eine Beimischung von Gelb, die stärker geglühten von Violett verursachen. Die Töne jenseits der beiden Grenzen können nur durch gewisse Zusätze zum Eisenoxyd erhalten werden. Beim *rouge orangé* ist dies nach der Analyse und nach synthetischen Gegenversuchen Zinkoxyd, wie Salvétat glaubt als Vertreter des Hydratwassers; bei den Tönen von Violett abwärts ist es Mangan, über dessen Rolle er sich nähere Auskunft vorbehält. Besondere Versuche lehren ihn endlich, dafs reines Eisenoxyd und mit (selbst ½) Thonerde versetztes ganz gleiche Töne liefern, und dieser Zusatz mithin indifferent ist. — Schliefslich berechnet Salvétat aus obigen Analysen das Verhältnifs des Flusses zu dem als Farbe zugesetzten färbenden Metalloxyd, nämlich Thonerde und Eisen-, Mangan- oder Zinkoxyd, und

Schmelzfarben.

findet, dafs gerade 1 Th. des letzteren auf 4 Th. eines Flusses aus 1 Th. Kieselerde, 3 Bleioxyd und ⅜ Borax kommen. Die Farben von Pannetier enthalten daher mehr Flufs und dieser ist leichtflüssiger, als bei den Farben aus andern Quellen; denn bei diesen kommen auf 1 Th. Farbe-Oxyd 3 Th. Flufs aus 1 Kieselerde, 3 Bleioxyd und ¼ Borax.

Safflorroth als Blendfarbe.

Salvétat (1) hat die Anwendung des Safflorroths als Blendfarbe in der Porcellanmalerei für Purpur, Carmin und Violett bewährt gefunden, welche Farben durch die grofse Verschiedenheit ihrer Nuance vor und nach dem Brennen leicht irre führen. Er giebt zu dem Ende der (aus Flufs, Goldpurpur und Chlorsilber bestehenden) Farbe mit in Wasser suspendirtem Safflorroth denjenigen Ton, welcher nach dem Brennen erhalten werden soll.

Agriculturchemie.

Cultur des Weinstocks.

J. Persoz (2) hat Versuche über die Cultur des Weinstocks gemacht, welche ihn darauf führen, dafs man in der früheren Periode des Wachsthums die Entwicklung des Holzes (3), in der späteren Periode die der Frucht vorzugsweise im Auge haben müsse. Für jenen Zweck findet er eine Düngung mit Knochenmehl, Gyps und Horn- oder Lederabfällen, für diesen eine Düngung aus Kali-Wasserglas und phosphors. Kali-Kalk am entsprechendsten, und giebt nähere Anleitung zur Anwendung beider. — Der phosphors. Kali-Kalk soll durch Zersetzen der Knochenasche mit Schwefelsäure, Abgiefsen und Sättigen des sauren phosphors. Kalkes mit Pottasche, Eindampfen und Glühen bei dunkler Rothglühhitze bereitet werden.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXV, 341; Dingl. pol. J. CXII, 47; J. pr. Chem. XLVI, 478; J. pharm. [3] XV, 273. — (2) Aus seiner Schrift: „nouveau procedé pour la culture de la vigne“ in J. pharm. [3] XV, 196. 295; Dingl. pol. J. CXII, 443; vergl. den Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1071. — (3) In dem Saft der jungen Triebe des Weinstocks ist reichlich saures weins. Kali enthalten, welches bei dem Abdampfen daraus krystallisirt.

(Tabelle A.)

Bir…	…the	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	Ordnungsnummer.	
		Mayer und Brazier				Schmid					
Laasa…	…eim	Flachsboden von Liefland	Kurland	Litthauen	Esthland	Russische Schwarzerde					
1,06	0,834	4,717	4,030	4,344	4,863	12,65	8,58	5,92	8,98	Kohlenstoff	Organ. Substanz.
1,8	Spur									Stickstoff	
—	0,394									Wasserstoff	
	2,951									Sauerstoff	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Schwefel	
0,01	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	Chlor	in verdünnter Salzsäure löslich.
0,10	—	—	—	—	—	1,03	0,58	0,26	1,18	Kohlensäure	
0,03	0,031	0,154	0,088	0,121	0,162	—	—	—	—	Schwefelsäure	
0,01	0,651	0,140	0,054	0,080	0,160	0,06	—	—	0,10	Phosphorsäure	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Kieselerde	
1,55	1,826	1,807	2,377	3,190	2,021	2,36	2,13	2,77	2,85	Eisenoxyd	
Spu	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0,13	0,03	0,01	—	Manganoxyd	
1,18	2,358	1,192	1,873	2,142	2,010	1,12	2,18	1,69	1,22	Thonerde	
0,27	0,393	0,375	0,782	0,498	0,795	0,69	0,45	0,23	0,80	Kalkerde	
0,21	0,748	0,201	0,130	0,180	0,362	0,45	0,02	0,16	0,52	Magnesia	
0,12	Spur	0,501	0,324	0,547	0,373	0,19	0,25	0,29	0,23	Kali	
0,09	1,400	—	0,132	0,045	0,048	0,07	0,10	0,11	0,09	Natron	
—	—	0,045	0,025	0,042	0,079	—	—	—	—	Chlornatrium	
82,90	5,750	79,342	81,500	85,094	80,568	81,94	86,05	89,16	84,31	Kieselerde	in verdünnter Salzsäure unlöslich.
0,76	1,294	Spur	Spur	Spur	Spur					Eisenoxyd	
Spu	Spur	—	—	—	—					Manganoxyd	
6,14	7,738	11,627	6,114	2,245	5,755					Thonerde	
1,20	0,507	Spur	1,873	0,878	2,012					Kalkerde	
0,47	0,369	—	—	—	—					Magnesia	
0,21	2,898	—	—	—	—					Kali	
0,01	Spur	—	—	—	—					Natron	
98,14	,142	100,101	99,302	99,406	99,208	100,24	100,39	100,60	100,28	Summe.	
		Spuren von Phosphorsäure in Nr. 15, 16 und 18.									

*) Hum…
†) Hum…

…04 a.	204 b.	204 c.	204 d.	205.	206.	207.	Ordnungsnummer.
Bull				Th. Way		Eggar	
Weißbier-Hefe				Sprotten (Clupea sprottus) von		Mistjauche	
Im Ganzen	Im Auszug der Kohle mit Wasser	Im Auszug der Kohle mit Salzsäure	In der rückständigen Kohle	1847	1848		
…5,16	45,79	33,48	28,71	17,28	21,89	43,47	Kali.
0,42	0,29	0,39	0,60	1,19	—	—	Natron.
4,47	—	9,69	2,85	23,57	27,23	2,61	Kalk.
4,05	—	4,79	6,36	3,01	3,42	1,17	Magnesia.
—	—	—	—	—	—	—	Thonerde.
0,61	—	0,52	1,16	0,28	0,65	1,78	Eisenoxyd.
—	—	—	—	—	—	—	Manganoxyd.
0,08	—	0,20	—	Spur	1,40	12,97	Schwefelsäure.
—	—	—	—	—	—	—	Chlorwasserstoffsäure.
—	—	—	—	—	—	—	Chlor.
—	—	—	—	Spur	0,30	1,01	Kieselerde.
—	—	—	—	—	—	12,32	Kohlensäure.
…4,74	52,22	50,93	60,82	43,52	40,49	1,10	Phosphorsäure.
—	—	—	—	—	—	—	Phosphors. Eisenoxyd.
—	—	—	—	—	—	—	„ Kalk, Magnesia und Eisenoxyd.
0,19	—	—	—	—	2,31	4,28	Chlorkalium.
—	0,69	—	—	11,19	2,31	18,75	Chlornatrium.
—	—	—	—	—	—	—	Kohle.
—	—	—	—	—	—	0,44	Sand.
…9,72	98,99	100,00	100,00	100,00	100,00	99,85	Summe.
—	—	—	—	—	—	—	Aschenprocente der trocknen Substanz.
—	—	—	—	2,12	2,10	—	Aschenprocente der frischen Substanz.

ig.)

12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.
-Bay	Abfall vom Enthaaren in den Gerbereien		Verwitterter Sodarückstand	Wollen-Abfälle	Als Dünger verkaufte Compositionen					
	Ogston		Ogston	Way	Way					
12,22	26,48	24,30	2,13	7,15	1,95	3,43	27,61	27,57	31,34	4,93
19,64	12,42	32,42	—	58,52*	26,23	32,43	26,60	25,20	15,30	4,43
0,99	18,00	6,10	3,28	21,23	9,68	28,35	9,02	9,00	8,96	74,16 *)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,57	—	—	—	—	—	—	13,73	10,23	3,80	—
3,08	—	—	—	—	—	—	—	—	2,23	—
0,57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	4,26	—	5,33	5,45	6,88	1,05
54,82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,32	Spur	0,56	—	—	—	—	0,23	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	6,11	—	3,77	—	9,94	1,62
—	7,25	3,79	60,17	—	2,80	11,97	—	—	—	—
—	13,99	29,98	30,60	9,42	43,57	15,30	—	—	—	—
—	0,50	1,84	—	1,48	—	—	7,98	} 14,62	0,40	Spur
—	1,87	0,77	3,82	2,10	5,40	6,29	4,71		7,94	13,88
—	—	—	—	—	0,10	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	3,78	—	—
100,00	99,71	99,76	100,00	99,90	100,00	100,77	98,98	95,98	—	100,07

* In dieser und den folgenden Nummern ohne Ammoniaksalze.

*) nebst Thon und 12,06 pC. löslicher Kieselerde.

(Tabelle G.)

Ordnungsnummer.	1. .	17.	18.	19.	20.	21.
	Cochlearia anglica, … kel	Kartoffeln, Knollen:				
		„White apple“	„Prince's Beauty“	„Axbridge Kidney“	„Maggie“	„Forty-fold“
Aschenprocente der Pflanze: frisch,	2, ,98	1,30	1,06	1,27	1,09	0,88
getrocknet	21, ?	4,82	3,63	4,86	3,46	3,97
Aschenbestandtheile:						
A. Lösliche:						
Kohlensäure	3, ,88	21,06	16,67	21,40	18,16	13,38
Schwefelsäure	3, ,08	2,77	4,94	3,24	5,60	6,78
Phosphorsäure	— pur	5,72	8,92	3,77	6,67	11,43
Kali	0,	53,47	54,17	55,61	55,73	53,03
Natron	7, ,02	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Chlornatrium	63, ,96	Spur	Spur	Spur	Spur	2,09
Chlorkalium	—	—	—	—	—	—
B. Unlösliche:						
Kohlens. Kalk	7, ,61	0,84	2,05	3,02	1,95	2,29
„ Magnesia	1, ,16	3,53	0,27	1,26	2,56	0,57
Schwefels. Kalk	— pur	Spur	Spur	0,12	Spur	Spur
Phosphors. „ (3 bas.)	10, ,29	3,36	0,68	3,83	5,37	2,86
„ Magnesia	—	9,25	12,30	7,55	3,54	7,62
Basisch phosphors. Eisenoxyd	0, ren	Spur	Spur	0,06	Spur	Spur
Kieselerde	2,	Spur	Spur	0,12	Spur	Spur
Summe	100, ,00	100,00	100,00	99,98	99,58	100,00
In Wasser löslich, pCte	78, 3,94	83,16	84,70	84,02	86,56	86,66
„ „ unlöslich, „	21, 1,06	16,84	15,30	15,96	13,44	13,34

N. Boubée (1) hat einen sehr günstigen Erfolg vom Ueberführen der Felder eines granitischen Bodens mit gröblich gepulvertem Kalkstein beobachtet.

Düngen mit Kalkstein.

Lebrun (2) schlug als Ersatzmittel für den natürlichen Gyps in der Landwirthschaft, wo dieser zu theuer ist, ein Gemenge von zerfallenem Kalk mit $\frac{1}{16}$ Schwefelblumen vor, welches sich unter dem Einflufs der atmosphärischen Luft und der Feuchtigkeit in schwefels. Kalk verwandeln soll. — Nach Lassaigne (3) ist jedoch die Einwirkung der Luft sehr langsam, und beschränkt sie sich auf die Bildung einer kleinen Menge unterschwefligs. Kalks.

mit Gyps.

Caillat (4) theilt die Resultate mit, welche er nach der S. 601 erwähnten Methode der Schwefelbestimmung mit Klee und Luzerne erhalten hat. Er findet darin den Beweis, dafs 1) dieselbe Pflanze unter gleichen Umständen mehr schwefels. Kalk nach Gypsdüngung enthalte, als ohne diese; dafs 2) der Gyps zum grofsen Theil als solcher in die Pflanze übergehe, was jedoch nicht ausschliefse, dafs er zu gleicher Zeit in der von Boussingault und Liebig angedeuteten Weise wirke; dafs 3) der von der Pflanze aufgenommene Gyps vorzugsweise in die grünen Theile übergehe.

Ueber den *Guano* ist eine ausführliche Untersuchung von Th. Way (5) erschienen, die ein doppeltes Ziel verfolgt; sie soll 1) einen weiteren Beitrag zu unseren Kenntnissen über die Zusammensetzung dieses Düngers liefern, und 2) das Verhältnifs des landwirthschaftlichen Werthes der verschiedenen Sorten des Handels feststellen. Way verschaffte sich mit der gehörigen Umsicht authentische Proben, welche die mittlere Beschaffenheit der einzelnen Sorten

Guano.

(1) Compt. rend. XXIX, 401. — (2) J. chim. méd. [3] V, 367; aus dem Moniteur industr. in Dingl. pol. J. CXII, 399. — (3) Instit. 1849, 234; J. chim. méd. [3] V, 473; aus Moniteur industr. in Dingl. pol. J. CXIII, 392. — (4) In der S. 601 angef. Abhandl. — (5) Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England, X, part 1.

Guano. repräsentiren. Für den erstgenannten Zweck ist eine Reihe Proben von Peruvianischem, als der geschätztesten, und eine solche von Saldanha-Bay Guano, als der geringsten Sorte, einer ausführlichen Analyse (Nr. 1 bis Nr. 12 der Tab. H) unterworfen worden. Sie bedürfen keiner weiteren Bemerkung.

Was den landwirthschaftlichen Werth der Guanosorten betrifft, so ist dieser nach Way's Ansicht aus drei Factoren zusammengesetzt. Zuerst aus der Menge des *Ammoniaks*, welche eine gegebene Sorte durch Zersetzung im Boden entwickelt; als Mafsstab dafür ist die Menge des Ammoniaks angenommen, welche die Verbrennung mit Natron-Kalk liefert. Der zweite Factor ist der Gehalt an *Phosphorsäure*, der dritte der an *Alkalien*. In diesem Sinne hat Way beinahe 100, theils von ihm selbst, theils von Ure, theils von Teschemacher ausgeführte Analysen von Guano verschiedener Sorten mitgetheilt. Sie erweisen zusammengenommen, dafs die Sorten des Handels am meisten im Ammoniakgehalt abweichen. Dem Werth nach steht der Angamos (ein peruvianischer Guano neuerer Bildung, der sich nur in sehr geringer Menge findet) an der Spitze; es folgen dann in abnehmender Ordnung der gewöhnliche Peruvianische, der Ichaboe, der Patagonische und der Saldanha-Bay Guano. — In der letzten Hälfte seiner Abhandlung giebt Way eine Berechnung des wahren Preifses der Guanosorten im Vergleich mit andern Düngemitteln, die sich indessen ausschliefslich auf den brittischen Markt bezieht.

Ueber phosphors. Salze im Guano vergl. bei Stercorit im Bericht über Mineralogie.

Verschiedene Düngerarten. In einer anderen Abhandlung (1) hat Way verschiedene in der Landwirthschaft theils als Dünger gebrauchte, theils als solchen empfohlene Materialien untersucht.

1) *Sprotten* (engl. *Sprats*, franz. *Esprots*, ital. *Sardino*, eine kleine Häringsart, *Clupea sprattus*), welche in Menge an

(1) Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England, X, part 2.

Verschiedne Düngerarten.

den Küsten von Sussex, Kent und Essex gefangen und als Dünger auf Waizen und Hopfen gebraucht werden. Eine hinreichende Zahl wurde zerstampft, die Masse getrocknet und untersucht. Sie lieferte 64 pC. Wasser, 19 pC. Fett und 1,94 pC. Stickstoff, entsprechend 16,8 pC. eiweifsartigen Körpern. Die Zusammensetzung der Asche s. in Tab. F. Nr. 205 und 206.

2) *Mistjauche*, aus einem Behälter, welcher nur mit dem Kuh- und Schweinestall in Verbindung stand. Ein Liter hinterliefs 17,23 Grm. feste Bestandtheile, und diese bestanden aus 11,56 Grm. Asche und 5,67 Grm. organischer Substanz; ferner gab ein Liter 5,08 Grm. Ammoniak. Die Analyse der Asche s. unter Nr. 207 der Tab. F.

3) Abfall vom Enthaaren in Gerbereien, ein Gemenge von Haar und sonstigen Thierstoffen mit Kalk; die Zusammensetzung s. unter Nr. 13 und 14 der Tab. H. Die Probe Nr. 13 gab 0,89, Nr. 14 1,57 pC. Stickstoff.

4) Verwitterter, sehr alter Sodarückstand, Nr. 15 der Tab. H, kann als ein Gemenge von Gyps und kohlens. Kalk verwendet werden.

5) Drei Sorten wollene Lumpen, welche als sehr wirksamer Dünger bekannt sind, gaben 7,87, 7,00 und 8,70 pC. Wasser, und getrocknet 11,37, 10,67 und 12,97 Stickstoff. — Die Zusammensetzung einer vierten geringeren Sorte s. unter Nr. 16 der Tab. H.

6) Werthlose, als künstlicher Dünger verkaufte Compositionen, Nr. 17 und 18 der Tab. H, unter dem Namen »*animal Guano*«; Nr. 19, 20 und 21 ohne weitere Bezeichnung. Nr. 22, als *tillage for turnips* verkauft, ist nichts als ein eisenschüssiger Thon, ohne weiteren Zusatz (1).

(1) Die Patentbeschreibung von Th. Richardson's künstlichem Dünger vergl. in Chem. Gaz. 1849, 28; Pharm. Centr. 1849, 205; Dingl. pol. J. CXI, 310. — Ueber die Asche der menschlichen Excremente vergl. S. 555; über den Gehalt der Kalksteine an Alkalien und Phosphorsäure, sowie über die Zusammensetzung der Koprolithen vergl. den Bericht über chemische Geologie.

Ueber den Einflufs der Natur des Bodens auf die Vegetation hat J. Durocher (1) Betrachtungen mitgetheilt, welche keine neuen Gesichtspunkte bieten.

Russische Schwarzerde.

E. Schmid (2) hat die Analyse der russischen Schwarzerde *(Tschemo-sem)* mit vier Proben aus dem Gouv. Orel wiederholt. Nr. 1, 2 und 3 sind jungfräulicher Boden aus drei verschiedenen Schichten, und Nr. 4 stammt von ungedüngtem Ackerland. Die Proben sahen dunkelgraubraun aus, und bildeten ein zartes Pulver, frei von glasritzenden Theilen. Schmid bestimmte die organische Substanz als Glühverlust der trocknen Erde, und behandelte den Glührückstand mit concentrirter Salzsäure; das unaufgeschlossene ist als „Kieselerde und Silicate" bezeichnet. Aufser den in Tabelle A, Nr. 19 bis 22 incl., gegebenen Resultaten, ist noch der Procentgehalt an Stickstoff in der trocknen Erde und das spec. Gewicht derselben bestimmt worden :

	1.	2.	3.	4.
Stickstoff	0,99	0,45	0,38	0,48
Spec. Gew.	2,21	2,28	2,21	2,10

Die Aufschliefsung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes von Nr. 3 ergab : 84,21 pC. Kieselerde, 12,43 Eisenoxyd und Thonerde, 1,21 Kalk, 0,37 Magnesia, 1,17 Kali, 0,32 Natron. — Mit Wasser gaben alle Proben gelblich gefärbte Auszüge, die selbst durch doppelte Filter nicht klar zu erhalten waren; es konnte also der in Wasser lösliche Theil nicht mit Sicherheit bestimmt werden, aber seine Menge geht nicht über die Tausendtel. Die mikroscopische Untersuchung führte zu keinem bestimmten Ergebnifs. — Schmid sucht die ungewöhnliche Fruchtbarkeit der Schwarzerde vorzugsweise in dem Humusgehalt, welchem er mehr eine mechanische Wirkung durch Auflockerung, als eine chemische zuschreibt.

(1) Compt. rend. XXIX, 746. — (2) Petersb. Acad. Bull. VIII, 161; J. pr. Chem. XLIX, 129; Pharm. Centr. 1850, 293.

Untersuchung von Pflanzenaschen.

Die neusten Forschungen der Wissenschaft über die Mineralbestandtheile des Pflanzenkörpers sind nach dreierlei Richtung charakterisirt : durch scharfe Kritik der Methode, ganz besonders durch das Eingehen in das Studium der Vertheilung der Bodenbestandtheile in den verschiedenen Organen der Pflanze, und endlich durch eine mehr statistische Behandlung (1).

Beziehungen zwischen Aschenbestandtheilen und Wachsthum.

Der Fürst zu Salm-Horstmar (2) hat sich in einer Reihe von synthetischen Versuchen mit der Frage beschäftigt, welche Aschenbestandtheile zum Gedeihen der Pflanzen absolut nothwendig sind und welche nicht. Er wählte dazu den Hafer, säete die Körner in einen künstlichen Boden von ausgeglühter Zuckerkohle, begofs sie mit destillirtem Wasser, und bewerkstelligte die Zufuhr der Aschenbestandtheile mittelst folgender Präparate, welche theils dem Wasser, theils der Zuckerkohle einverleibt wurden : kiesels. Kali und Natron; kohlens., phosphors. und schwefels. Kalk; dieselben Magnesiasalze; oxydulhaltiges Eisenoxyd mit und ohne Mangan; schwefels. Eisenoxydul; kohlens. Manganoxydul; kohlens. Ammoniak; salpeters. Kalk, Magnesia und Ammoniak. Durch mannigfache Modificationen, insbesondere dadurch, dafs bald sämmtliche, bald einzelne

(1) Unsere Kenntnisse in Hinsicht auf das Vorkommen der Mineralsubstanzen in dem Organismus der Pflanzen und ihre Nothwendigkeit zu seiner Existenz und seiner Entwicklung sind bis jetzt, wie in dem Anfang aller Erkenntnifs, nur qualitativer Natur. Das constante Vorkommen der phosphors. Salze in den Samen läfst kaum einen Zweifel über ihre Nothwendigkeit zur Samenbildung; ebenso scheint das Vorkommen der Alkalien, die wir in der Asche der Holzpflanzen oder derjenigen Pflanzen, welche reich an Zucker, Amylon und Oel sind, als kohlens. Salze finden, eine bestimmte Beziehung zu der Aufnahme und Ablagerung des Kohlenstoffes zu haben. In welchem Verhältnifs aber die einzelnen phosphors. Salze oder die einzelnen Alkalien sich in diese Functionen theilen, welche Rolle sie jedes für sich spielen, dies zu ermitteln ist die gegenwärtige Aufgabe. — (2) J. pr. Chem. XLVI, 193 (nachträgliche Verbesserungen und Zusätze daselbst XLVII, 480); im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 273; J. pharm. [3] XV, 470.

Beziehungen zwischen Aschenbestandtheilen und Wachsthum.

dieser Präparate weggelassen, dafs sie bald in vermehrter, bald in verringerter Menge zugesetzt und für jeden entsprechenden Fall Wachsthum, Ansehen und Beschaffenheit der gezogenen Pflanze genau beobachtet wurden, gelangte Salm-Horstmar zu folgendem Resultat. Ohne alle Zusätze blieb die Pflanze zwerghaft, aber proportionirt. Stickstoff (Ammoniak) und die eigentlichen Aschenbestandtheile mufsten gleichzeitig zugeführt werden; Abwesenheit des einen (besonders der letztern) schwächte die Wirkung des andern. Die Pflanzen fielen jedesmal abnorm, schwach, bleich und von unnatürlicher Weichheit aus, wenn Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kali, Kalk, Eisen und Mangan fehlten; sie waren besonders hinfällig, wenn Kieselerde und Magnesia fehlten. Ueberraschend wirkte das Eisen auf Ueppigkeit und strotzendes Ansehen in Farbe, Steifheit und Rauheit; bei Ueberschufs entstanden vertrocknete Flecken. Zuviel Mangan brachte jedesmal eine sonderbare, schraubenförmige Drehung der Blätter und ihrer Scheiden hervor. Ohne Schwächung der Pflanze konnte weder das Kali durch Natron, noch der Kalk durch Magnesia ersetzt werden.

Bei sämmtlichen Versuchen befand sich übrigens die Pflanze in abnormen Umständen; sie kam nur in Einem Falle und da nur mit einem einzigen Korn zur Fruchtbildung. Ferner sind sie ausschliefslich mit Rücksicht auf das Was? und Wieviel? aber ohne Rücksicht auf das Wie? der Pflanzenernährung ausgeführt, indem sie den Einflufs des chemischen und mechanischen Zustandes, also der Verbindungsweise, der Löslichkeitsverhältnisse, der Zertheilung der einzelnen Nahrungstoffe, ganz und gar unerörtert lassen.

Verhältnifs d. Natrons zum Kali im Holz.

C. Bischof (1) hat die Frage über das Verhältnifs des Natrons zum Kali in den Holzaschen zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung gemacht. Die Veranlassung dazu gab der Widerspruch, welcher in der Zusammensetzung

(1) J. pr. Chem. XLVII, 193; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 681; theilweise als Dissertation „de alcalibus in plantis“, Bonn 1848.

der Asche verschiedener Hölzer und der daraus bereiteten Pottasche liegt. Während in diesen Aschen ein Natrongehalt gefunden wurde, der vom 0,058- bis zum 2,17 fachen des Kaligehaltes steigt, haben in den Pottaschen Wittstock, Thaulow und Bley nur Spuren, Hermann dagegen (in der Kasan'schen) 4,14 pC. Natron aufgefunden. Bischof liefs sich indessen auf eine Revision der Pottaschenanalysen nicht ein; er ging vielmehr bei der Beantwortung obiger Frage von folgenden Gesichtspunkten aus : 1) von der Methode der Einäscherung, 2) von der Methode die Alkalien zu bestimmen, 3) vom Standort oder Boden, und 4) von der botanischen Verschiedenheit der Bäume.

Verhältniſs d. Natrons zum Kali im Holz.

Nachdem sich Bischof überzeugt hatte, dafs das Umgehen der Einäscherung durch Auskochen des Holzes mit Schwefelsäure zu keinem Resultat führte, und dafs der bei der offenen Einäscherung mit den Gasen fortgerissene Theil der Asche zwar Chlor, Schwefelsäure und Kalk, aber nur Spuren von Alkalien enthielt, stellte er sich für seine Versuche zuerst eine kohlehaltige Asche durch Verbrennen des Holzes in einem Kohlenbecken dar, aus welchem die Flamme durch ein mit Drahtgewebe gesperrtes Knierohr abgeleitet wurde, und zerstörte die Kohle durch Ausglühen der Asche im Platintiegel. Die Methode von Rose erschien ihm für seinen Zweck ohne besonderen Vortheil.

Eine ausführliche Kritik der üblichen Bestimmungsweise der Alkalien (1) und Versuche mit dem im Wasser löslichen, dem darin unlöslichen Theil, sowie der Asche im Ganzen, führten ihn auf den Schlufs, dafs die Abweichungen des gefundenen Natrongehaltes in der Asche derselben Pflanze zumeist auf Rechnung des analytischen Verfahrens zu setzen sei. — Dem 3. und dem 4. Gesichtspunkt suchte Bischof dadurch zu genügen, dafs er Hölzer von verschiedenem Alter, in verschiedenen Jahreszeiten, theils mit, theils ohne Rinde, von 2 bis 4'' starken Stämmen der

(1) Vergl. diesen Jahresbericht S. 601.

Verhältnifs d. Natrons zum Kali im Holz.

Quercus robur und der *Fagus sylvatica* von auserwählten Standorten nahm. Diese waren : das *Siebengebirg* und *Vorgebirge* bei Bonn, dessen Felsarten vorherrschend (im Labrador und Albit) Natron enthalten, mit Ausnahme des Drachenfels (glasiger Kalifeldspath); der *Rückersberg* bei Obercassel mit vorherrschendem Natrongehalt; das Thonschiefergebiet von *Benndorf* bei Coblenz, nur kalihaltig; der *Venusberg* bei Bonn, Boden aus Trümmern krystallinischer und sedimentärer Gesteine. Alle Hölzer waren von Stellen entnommen, welche eine Zufuhr von dem Gestein fremden Stoffen nicht befürchten liefsen.

Aus seinen, auf diese Punkte gestützten Versuchen, zog Bischof nachstehende Hauptfolgerungen.

Das Natron ist in dem durch Wasser ausziehbaren Theile der Asche nur in unbestimmbarer Menge enthalten; diefs ist der Fall bei Eiche und Buche, gleichviel ob der Boden arm oder reich an Natron ist. Auch der Natrongehalt des in Wasser unlöslichen Theils der Asche (1) ist nur ein kleiner Bruchtheil des Kaligehaltes, selbst bei Boden mit überschüssigem Natron. — Das Verhältnifs der Alkalien im Holze ist durchaus verschieden von dem des entsprechenden Bodens; aber die Bodenverschiedenheit hat einen, wenn auch nicht sehr bemerklichen Einflufs.

Verhältnifs d. Kalis zum Natron in den Pflanzen überhaupt.

Vorstehende Resultate seiner Untersuchung über die Eiche und Buche veranlafsten C. Bischof (2), den Kali- und den Natrongehalt der übrigen Pflanzenaschen von demselben Gesichtspunkt aus einer kritischen Vergleichung zu unterwerfen. Er hat zu diesem Zweck eine Zusammenstellung des Kali- und des Natrongehalts (in Procenten ihrer Summe ausgedrückt) von 245 verschiedenen Pflanzenaschen gegeben. Die Zuverlässigkeit der so erhaltenen Zahlen oder, was hier eigentlich in Frage steht, die Kenntnifs des Verhältnisses der beiden Alkalien zu einander ist in hohem Grade von der Genauigkeit der Analyse abhängig. Er

(1) Vergl. S. 602. — (2) J. pr. Chem. XLVII, 208.

wendet sich daher zuerst zur analytischen Methode, und erinnert, dafs durch die Bemerkungen von Erdmann, Heintz, Mitscherlich, Rammelsberg und H. Rose Bedenken gegen die Zuverlässigkeit der bisherigen Aschenanalysen überhaupt, insbesondere der Kalibestimmungen rege geworden; er hebt ferner hervor, dafs durch die übliche Bestimmung des Natrons aus der Differenz jede Unreinheit der alkalischen Chlorüre (z. B. unvollständige Fällung des Chlorbaryums, Einmengung von Phosphorsäure), sowie regelwidriger Gebrauch des Platinchlorids, auf eine scheinbare Erhöhung des Natrongehaltes wirke; und macht schliefslich darauf aufmerksam, dafs nur bei wenigen Analysen eine genaue Scheidung des Kalis vom Natron ausdrücklich beabsichtigt und wohl öfter wegen vorgefafster Meinung unterlassen worden sei.

Verhältnifs d. Kalis zum Natron in den Pflanzen überhaupt.

Unter den 200 Landpflanzen der erwähnten Zusammenstellung enthält $\frac{1}{5}$ ausschliefslich Kali, darunter viele Körner von Getreide, Erbsen und Bohnen; $\frac{4}{7}$ enthalten das Kali wenigstens entschieden über das Natron vorherrschend, darunter die meisten der übrigen Culturgewächse, besonders der Tabak und das Zuckerrohr, bei welchen das Kali zwischen 0,75 und 0,96 des Alkaligehalts beträgt. Bischof macht dabei auf die Umstände aufmerksam, welche leicht zu Täuschungen über das Verhältnifs des Kalis zum Natron Veranlassung geben können.

Einen weit wichtigeren Beitrag zur Lösung der Frage, als die blofsen Aschenanalysen, giebt ihre Vergleichung mit dem entsprechenden Boden. Eine solche hat indessen Bischof, wegen der meist unbestimmten Angaben, nur wenig zu Gebote gestanden. Ein von Erdmann untersuchter Weizen und die von Wolf untersuchte Rofskastanie waren frei von Natron, obgleich auf Porphyr gewachsen, der vorherrschend Natronfeldspath enthielt. Eben so wenig konnte nach Daubeny bei Gerste von der Küste und bei solcher vom Inneren Englands eine Verschiedenheit nachgewiesen werden. — Wo die zu den Pflanzen gehörigen

Verhältnifs d. Kalis zum Natron in den Pflanzen überhaupt.

Bodenarten analysirt worden sind, ist eine Vergleichung defshalb unstatthaft, weil man niemals zwischen aufgeschlossenem, disponibelem Alkali und dem Alkali des unverwitterten Bodenantheils gehörig unterschieden hat. Nur Way untersuchte den Auszug des Bodens mit kohlensäurehaltigem Wasser, und fand darin (mit Einer Ausnahme) vorherrschendes Natron, in den entsprechenden Ernten vorherrschendes Kali.

Auch die Meerespflanzen, welche in einem Medium wachsen, worin 20 mal mehr Natron als Kali, nehmen nichts desto weniger das letztere in einem stärkeren Verhältnifs als $\frac{1}{20}$ auf. Es ist sogar bei den von Forchhammer (1) untersuchten 14 Fucusarten durchschnittlich Gleichgewicht zwischen beiden Alkalien.

Aus der Gesammtheit der vorstehenden, von ihm ausführlich beleuchteten Thatsachen schliefst Bischof auf eine bevorzugte Aufnahme des Kalis durch die Pflanzen, dafs also Kali und Natron für die Zwecke des Pflanzenorganismus keineswegs gleichwerthig seien. Diese Ansicht verweist die gegenseitige Vertretung dieser Basen aus der Categorie eines allgemein gültigen Gesetzes in die der Ausnahmen. — Bischof erkennt jedoch an, dafs die verschiedene Vertheilung der Bodenbestandtheile in den verschiednen Organen, Entwicklungsstufen u. a. für die Frage über die Bevorzugung des Kalis vom gröfsten Gewicht, unsere Kenntnisse darüber aber zur Zeit viel zu vereinzelt sind (sie beschränkten sich damals so ziemlich auf die Orange und Rofskastanie), um darüber definitiv abzuschliefsen; er läfst vielmehr dahingestellt, ob ihr eine allgemeine, oder eine limitirte Geltung zukomme. Auffallend ist es, dafs Bischof die Unterscheidung der in einer Pflanze zur Zeit der Einäscherung sich vorfindenden Bodenbestandtheile, in assimilirte und in nicht assimilirte, mehr zufällige, obwohl sie nicht ohne Einflufs auf die Frage ist, aufser Acht gelassen hat.

(1) J. pr. Chem. XXXVI, 385.

Pflanzenasche in Beziehung auf Bodenerschöpfung.

Wer eine Bodenanalyse anstellen will, welche der Agricultur und Pflanzenphysiologie wirklichen Nutzen bringen soll, der mufs sich vor allen Dingen darüber volle Gewifsheit verschaffen, dafs die analysirte Probe auch wirklich die mittlere Beschaffenheit des Bodens darstellt, dessen Zusammensetzung ermittelt werden soll. Was diese Bedingung auf sich hat, davon liefern die von dem königl. preufs. Landes-Oeconomie-Collegium veranlafsten Versuche (1) über die Erschöpfung des Bodens durch eine gegebene Frucht einen interessanten, wenn auch nicht befriedigenden Beweis. Man hatte sich dahin verständigt, den chemischen Bestand des Versuchsfeldes vor dem Versuch festzustellen, dann eine und dieselbe Frucht (Erbsen und Raps) darauf zu bauen, bis sie keinen Ertrag mehr liefert, und endlich von dem erschöpften Boden eine Gegenanalyse zu machen, um das sich ergebende Deficit mit dem Aschenbestand der Ernte zu vergleichen. Damit das Resultat von dem Einflufs der Oertlichkeit weniger abhänge, beschlofs man ferner, denselben Versuch in gleicher Weise an 14 verschiedenen Orten des Königreichs anzustellen. Endlich hat das Landes-Oecon.-Collegium auch der obigen Bedingung, in der für das Unternehmen entworfenen Instruction, Rechnung getragen, und den 14 betheiligten Landwirthen aufgegeben, ein möglichst gleichförmiges Versuchsfeld auszuwählen, an 10 bis 12 verschiedenen Punkten desselben mit dem Spaten eine gleiche Menge Erde aus der ganzen Tiefe der Ackerkrume auszustechen, in einer Brettkarre gut durcheinander zu arbeiten (mit dem Spaten?), und daraus die Proben zu entnehmen. Jede Probe wurde drei verschiedenen Chemikern zur Analyse übergeben; so entstanden die 42 Resultate der Tab. A, Nr. 1 bis 14. Die Unmöglichkeit, dafs eine solche Probe den mittleren Gehalt des Bodens repräsentirt, liegt auf der Hand. Wenn man den letzteren wie die Porcellanmassen

(1) Aus Ann. der Landwirthschaft u. s. w. XIV, 2 in J. pr. Chem. XLVIII, 447; Pharm. Centr. 1849, 753. 769.

Pflanzenasche in Beziehung auf Bodenerschöpfung.

auf Mühlen in ein unfühlbares Mehl verwandelt und schlämmt oder durch Seidensiebe treibt, und zwar cubikklafterweise, kann von so etwas eher die Rede sein. Nach obigem Verfahren werden die Proben von der mittleren Zusammensetzung des Ackers nicht blofs dadurch abweichen, dafs sie vielleicht gröfsere Stücke oder Steine von verschiedenem Bestand enthalten — ein Umstand, der übrigens hinreicht, das ganze Resultat unsicher zu machen —, sondern überhaupt abweichen, theils weil der Sand, das Erdige und das Lösliche sich in einem Karren nicht gleichmäfsig mischen lassen, theils wegen der Art des Aufsammelns. Geht der Spaten auch nur einigemal ¼ Zoll in den Untergrund, so ist das mittlere Resultat verrückt. Wenn das Landes-Oecon.-Collegium bei seinem Unternehmen zugleich die Erfahrung machen wollte, in wie weit die Landwirthschaft sich auf die Analysen der Ackerkrume verlassen und welchen Nutzen sie von derselben erwarten kann, so hätte es bei diesem durchaus zu rechtfertigenden Zweck doch vor Allem darauf bedacht sein sollen, den sich controllirenden Chemikern einen gleichen Ausgangspunkt in einem gleichen Material zu sichern. In der That sind die ungewöhnlichen Differenzen in den Analysen desselben Bodens in der Hauptsache nur das Spiegelbild der Täuschung, der sich das Landes - Oeconomie - Collegium in Bezug auf die Erhebung der Proben hingegeben hat. Unterschiede in der Kieselerdebestimmung von 2 bis 3 pC., wie sie beinahe durchweg vorkommen, oder von 63 auf 72 pC. (Nr. 2), von 78 auf 88 pC. (Nr. 13), von 75 auf 84 pC. (Nr. 14), können in geübten Händen und bei dem gegenwärtigen Stand der Methode lediglich diese Veranlassung haben. Um wieviel weniger ist es zu wundern, dafs die in kleinen Mengen vorkommenden Bestandtheile noch mehr von einander abweichen. So verhalten sich die gefundenen Mengen der Phosphorsäure, des Kalis und Natrons, je in den drei correspondirenden Analysen und in runden Zahlen, beispielsweise wie folgt :

Pflanzenasche in Beziehung auf Bodenerschöpfung.

Nr. *) des Bodens	Phosphorsäure in der ersten Analyse	zweiten	dritten	Kali in der ersten Analyse	zweiten	dritten	Natron in der ersten Analyse	zweiten	dritten
1	1	3	7	3	1	0	6	1	0
2	1	19	92	1	12	6	1	19	67
9	Spur	114	1	3	1	2	2	2	1
10	1	103	18	Spur	0	0,05	Spur	0	0,04

*) Correspondirend den Nummern der Tabelle A.

Die Schwierigkeiten der Bodenanalysen liegen daher fast ganz in der Art und Weise, eine mittlere Probe zu nehmen; sie würden schon vorliegen, wenn es sich lediglich darum handelte, die Zusammensetzung des Bodens im Ganzen zu ermitteln, allein diese Kenntnifs ist von sehr untergeordnetem Werth. Den Zwecken der Pflanzenphysiologie und Landwirthschaft kann nur eine Analyse genügen, die zugleich in die Art der Vertheilung der Bodenbestandtheile und ihre Verbindung zu mineralischen Gemengtheilen, in den Grad der Aufschliefsung und Verwitterung, in die Löslichkeitsverhältnisse und in den mechanischen Zustand des Bodens überhaupt eine Einsicht gestattet. Das Landes-Oecon.-Collegium hat diefs wohl eingesehen und das Interesse betont, welches mit der Kenntnifs der in kohlensäurehaltigem Wasser löslichen Bodenbestandtheile verbunden ist. Es hat dieses Lösungsmittel bei der Analyse, der leichteren Handhabung wegen, durch verdünnte Salzsäure ersetzen lassen. Aber in den übersendeten Proben war das mittlere Verhältnifs des Löslichen zum Unlöslichen im Boden bereits verwischt, und ein reines Resultat um so weniger zu erwarten, als das Lösliche nur sehr wenig beträgt und um so mehr unter dem Einflufs der Beobachtungsfehler steht. Es ist hier jedenfalls nicht der Ort, in Verbesserungsvorschläge einzugehen, aber jede bessere Methode müsste möglichst das Schliefsen vom Kleinen in's Grofse, vom Loth einer Probe auf die 2 Million Pfd. Ackererde, auf eine sicherere Basis zurückführen; sie würde z. B. die löslichen Theile aus gröfseren Massen Boden auszie-

Pflanzenasche in Beziehung auf Bodenerschöpfung.

hen müssen und dann in Proben vertheilen, statt den Boden in Proben von einigen Grammen zu theilen und nachher auszuziehen.

Was endlich die speciellere Aufgabe der genannten Behörde betrifft, nämlich die Erschöpfung des Bodens aus der Differenz seines Bestandes vor und nach dem betreffenden Bau zu beurtheilen, so ist diese a priori zur Zeit unmöglich, weil sie eine Anmuthung an die chemische Analyse enthält, welche die Tragweite derselben um's 1000fache übersteigt. Denn es würden z. B. die 13 Pfd. Phosphorsäure, welche eine Ernte Sommerraps einem Morgen Boden entzieht, — wie der Berichterstatter Magnus sehr treffend entwickelt — nur 0,00066 pC. des Bodens ausmachen.

Das Verfahren des Landes-Oekonomie-Collegium ist kein isolirter Fall; in dieselbe Categorie gehört wohl die Mehrzahl der bis jetzt bekannten Bodenanalysen. So umfassende und kostspielige Erfahrungen, wie die vorliegende, lassen wenigstens hoffen, daſs man künftig dem mächtigen Hebel vereinigter Mittel und Kräfte einen festeren und geeigneteren Stützpunkt sichern wird.

Die Analysen Nr. 1 bis 14 der Tab. A beziehen sich nur auf den Boden vor der Ernte. — Ebenso sind bis jetzt nur die Analysen der ersten Ernte von Erbsen und Raps ausgeführt worden. Sie sind in Nr. 1 bis 28 incl. und in Nr. 117 bis 138 incl. der Tab. B, D u. E aufgeführt. Diese Untersuchung bietet das Interesse einer bis jetzt noch nicht bis zu einem gleichen Grade ausgedehnten Vergleichung der Aschenbestandtheile derselben Organe und Pflanzen von verschiedenem Boden. Im Ganzen erhält jedoch unsere Kenntniſs von der Bedeutung der Aschenbestandtheile dadurch, die nachstehenden Beziehungen abgerechnet, keinen wesentlichen Zuwachs. Der Einfluſs der Bodenverschiedenheit ist, wenn auch vorhanden, doch unbestimmt und wenig markirt; die Schwankungen im Gehalte einzelner Bestandtheile sind nicht gröſser als bei

Pflanzenaschen. Erbsen. Raps.

Pflanzenaschen. Erbsen. Raps.

gleichem Boden, z. B. bei Kali, Phosphorsäure. Eine bemerkenswerthe Anomalie findet sich bei Erbsen von Jurgaitschen; die Körner enthalten 36 pC. Kali ohne Natron, das Stroh 0,35 Kali und 24,16 Natron. — Quantität und Zusammensetzung der Asche beider Pflanzen erscheint durchweg für die Samen weniger schwankend, als für das Stroh (die Stengel und Blätter); das Vorwiegen oder Zurücktreten eines Bestandtheils der Stengelasche berechtigt durchaus nicht dazu, auf ein ähnliches oder gleiches Verhältnifs in der Körnerasche zu schliefsen. Der Sauerstoffgehalt der mit organischen Bestandtheilen in den Pflanzen verbunden gewesenen Basen ist für dieselbe Pflanze auf verschiedenem Boden durchaus nicht constant; überhaupt sind die Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Asche ein und desselben Vegetabils oder Pflanzentheils weit gröfser, als sie der Methode zugeschrieben werden können.

Es wird interessant sein, durch Fortsetzung des Versuchs die Aschen verschiedener, in aufeinander folgenden Jahren gewonnener Ernten zu vergleichen.

Waizen, Gerste, Roggen, Hafer.

Aehnlich wie in Preufsen das Landes-Oeconomie-Collegium hat auch in England die *Royal Agricultural Society* einen Theil ihrer Kräfte der Frage über die Mineralbestandtheile der (Cultur-)Gewächse zugewiesen. Die beiden Chemiker, J. Th. Way und G. H. Ogston, welche von der genannten Gesellschaft mit der Ausführung des analytischen Theils beauftragt worden, sind in ihrem Bericht (1) von der Ansicht ausgegangen, dafs die Untersuchung von Pflanzenaschen nur dann von Werth sein könne, wenn sie auf so viele Fälle ausgedehnt wird, als irgend möglich; d. h. wenn mit der landwirthschaftlichen und chemischen Behandlung der Frage zugleich die statistische verbunden wird. Ein solcher Plan verdient um so

(1) Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England, VII, part 2, 593 bis 678.

Pflanzenaschen. Waizen, Gerste, Roggen, Hafer.

mehr Anerkennung, als er in einem ungewöhnlichen Grade die Ausdauer des Beobachters herausfordert, eine Ausdauer, welche die genannten Chemiker (sowie unter deren Leitung H. Tanner und Arkell) schon in der vorliegenden Untersuchung — welche nur als der Anfang der Unternehmung der genannten Gesellschaft anzusehen ist — reichlich bewiesen haben. Die Untersuchung umfafst bis jetzt zwei verschiedne Gattungen von Culturgewächsen, die *Getreidearten* (vorzüglich den *Waizen*) und die *rübenartigen Gewächse.*

Die untersuchten Gewächse sind von den betheiligten Agriculturisten mit Nachweisen nach gedruckten Formularen eingeholt worden, welche sich erstrecken auf : 1) Anweisung zum Einsammeln, Verpacken und Versenden, 2) Gattung, Art und Varietät, 3) Angabe des Culturorts, 4) Art der Cultur, 5) allgemeinen Character des Bodens, 6) seine geologische Formation, 7) seine Vorbereitung, Düngung u. a., 8) Beschaffenheit des Untergrundes, 9) Fruchtwechsel, 10) Zeit der Aussaat und Ernte, 11) Beschaffenheit und Ertrag der Ernte. — Von den *Cerealien* insbesondere ist bei sämmtlichen eingegangenen Proben aufserdem im Laboratorium ermittelt worden : 12) Gewichtsverhältnifs des Korns zu dem der Spreu und des Strohs, 13) mittlere Länge des Strohhalms, 14) spec. Gew. des Korns, 15) (mit mehreren Ausnahmen) das Gewicht eines Bushels Körner, 16) Wasser- und Aschengehalt in Korn, Spreu und Stroh. — Diese Nachweise und Ergebnisse, soweit sie mit dem Hauptresultat zusammenhängen, sind in der Tabelle I (deren Nrn. mit denen der Tab. B bis F correspondiren) zusammengestellt.

Wegen des übrigen ausgedehnten Details, welches uns der Raum aufzunehmen verbietet, verweisen wir auf das Original, und beschränken uns auf das Folgende. Was 12) betrifft, so hat man es vorgezogen, dieses Verhältnifs an den Proben selbst (je 30 bis 40 Pflanzen), nicht im Grofsen auf den Landgütern, festzustellen, aus dem doppelten Grund, weil dort der Gehalt an Feuchtigkeit nicht gut berücksichtigt werden kann, und weil derartige Bestimmungen

(Tabelle I.)

Ordnungsnummer (entsprechend den Tab. C. u. D.)	Frucht und deren Varietäten	Feuchtigkeit in 100 Th.			Sp. Gew. des Korns	Gew. von 1 bushel in Pfd.	Asche in 100 Th. trocknem			Gewicht des Strohs (das des Korns = 1000)	Gewicht der Spreu (das des Korns = 1000)
		Korn	Stroh	Spreu			Korn	Stroh	Spreu		
	Waizen:										
67	Hopeton Wheat .	12,00	13,70	12,00	1,374	60	2,00	4,40	10,43	1107	204
—	Hopeton W. . .	12,00	12,30	12,00	1,342	59	2,05	4,30	10,58	987	206
—	April W.	11,00	10,80	12,50	1,387	61	2,01	4,18	7,93	997	278
—	Spring W. . . .	11,00	12,00	11,00	1,376	58	1,95	5,22	12,99	963	219
—	Bristol red W. .	11,50	12,13	11,00	1,370	61,7	1,74	4,46	13,46	955	216
—	Clovers red W. .	11,00	11,80	11,00	1,383	61,5	1,74	3,61	8,55	978	208
—	Red-Chaff Dantzic W.	12,50	10,40	13,00	1,387	61	1,55	5,43	14,90	1013	185
—	Pipers thick-set W.	13,50	12,60	12,50	1,350	61	1,71	5,70	9,73	928	173
—	White-Chaff W. .	11,50	10,50	12,00	1,313	59	1,74	5,30	11,61	827	155
68	Hopeton W. . . .	11,00	12,20	11,00	1,354	61	1,69	4,46	12,74	1163	194
69	Spalding W. . . .	12,00	10,50	11,50	1,377	61	2,05	4,05	8,24	988	223
—	Creeping W. . .	11,50	10,52	13,13	1,375	62	1,75	4,83	18,96	958	188
—	Spring W. . . .	13,00	14,00	12,01	1,370	62	1,83	4,65	16,34	1175	165
—	White W. . . .	13,50	12,07	13,19	1,368	60	1,94	3,82	14,97	1184	161
—	Spring W. . . .	12,00	12,44	12,21	1,373	62	1,92	5,79	18,76	1155	175
—	Creeping W. . .	12,50	10,46	12,00	1,394	62	1,96	6,14	17,11	1071	116
—	ders. . .	13,00	12,13	12,00	1,387	61	2,18	7,77	16,25	1143	199
—	ders. . .	13,00	10,05	12,00	1,376	62	1,72	4,54	13,60	1032	166
—	Spring W. . . .	11,00	11,73	11,00	1,363	62	1,79	6,77	17,12	1068	176
—	Hammonds W. . .	13,50	11,00	16,00	1,354	60	2,24	5,22	16,32	932	191
—	Red Britannia W.	12,00	10,90	13,00	1,369	62	2,07	5,79	16,64	730	169
—	Red W.	11,50	12,07	13,50	1,352	60	1,98	6,42	15,05	919	243
—	White W. . . .	13,00	14,00	12,00	1,351	61	1,82	4,65	15,29	1009	178
—	Creeping W. . .	12,00	10,84	13,00	1,367	61,5	1,93	4,18	15,40	981	179
72	ders. . .	11,50	11,00	11,00	1,365	62	1,95	4,74	17,30	1272	179
73	ders. . .	11,00	11,93	12,00	1,372	62,7	1,85	5,22	14,83	1279	186
75	ders. . .	11,00	13,00	11,00	1,394	63	1,92	4,94	18,50	1192	181
77	Red-Straw white W.	11,25	—	—	1,385	61	1,91	—	—	—	—
78	Hopeton W. . . .	9,50	—	—	1,412	60	1,72	—	—	—	—
79	ders.	11,50	—	—	1,356	56	1,84	—	—	—	—
—	Pipers thick-set .	11,50	10,50	12,50	1,339	59	1,95	12,29	17,12	568	194
—	White W. . . .	12,00	11,70	12,00	1,382	60	1,81	7,92	16,31	1122	207
84	Hopeton W. . . .	11,50	14,30	13,50	1,403	63	1,81	4,77	14,39	927	148
85	ders.	12,00	13,30	13,00	1,382	61,5	1,81	4,92	16,42	1009	156
87	ders.	12,00	11,80	13,00	1,396	62	1,94	4,61	13,55	1066	154
88	ders.	12,00	12,00	11,00	1,393	60	1,92	5,85	13,64	1246	175
89	ders.	12,50	13,70	11,50	1,391	62	2,01	4,82	11,70	1167	185
91	Red-Straw white W.	12,00	12,70	12,50	1,381	62	1,95	4,85	11,52	1050	178
92	ders.	12,50	11,80	14,00	1,392	62	1,97	5,30	16,02	1327	203
94	ders.	11,50	12,43	13,00	1,362	61	1,81	3,12	8,09	852	192
96	ders.	11,00	12,30	12,00	1,413	63	1,80	4,79	10,73	1123	205
99	ders.	11,00	13,19	11,50	1,377	63	2,13	8,47	17,94	1313	197
100	ders.	12,00	11,63	12,30	1,388	62,5	1,96	5,60	11,00	982	180
—	ders.	12,00	12,50	12,50	1,386	61	1,94	5,79	12,88	1165	240
70	Hopeton W. . . .	13,00	—	—	1,371	—	1,70	—	—	—	—
80	Französischer W.	11,00	—	—	1,341	—	1,74	—	—	—	—
81	Egyptischer W. .	10,00	—	—	1,340	—	2,19	—	—	—	—
82	Poln. W. (v. Odessa)	11,00	—	—	1,355	—	1,68	—	—	—	—
83	Marianopel W. . .	10,00	—	—	1,369	—	1,88	—	—	—	—
102	Old red Lammas W.	12,50	—	—	1,387	—	2,10	—	—	—	—
	Gerste:										
105	unbekannt . . .	12,00	—	—	—	—	2,43	—	—	—	—
106	Chevalier Gerste .	10,00	—	—	1,260	—	2,50	—	—	—	—
107	Chevalier G. . .	16,00	—	—	1,234	—	2,82	—	—	—	—
108	v. d. Moldau . .	11,00	—	—	1,268	—	2,38	—	—	—	—
—	ebendaher . .	16,00	—	—	—	—	2,75	—	—	—	—
109	Grannen v. Cheval. G.	15,00	—	—	—	—	14,23	—	—	—	—
	Hafer:										
110	Hopeton Hafer . .	9,50	—	—	—	—	2,50	—	—	—	—
111	Kartoffel H. . . .	10,50	—	—	1,191	—	2,78	—	—	—	—
—	ders. . . .	11,00	—	—	—	—	4,20	—	—	—	—
112	Polnischer H. . .	11,00	—	—	1,152	—	2,97	—	—	—	—
113	ders. . .	13,00	—	—	—	—	3,80	—	—	—	—
114	unbekannt . . .	12,00	—	—	—	—	3,12	—	—	—	—
115	Haferspreu . . .	15,00	—	—	—	—	9,22	—	—	1500	
116	Roggen, engl. . .	15,00	—	—	—	—	1,60	—	—	—	—
—	Erbsen, White peas	17,50	15,64	—	—	—	2,39	8,92	—	1188	—
—	dieselben	16,00	15,38	—	—	—	2,68	9,40	—	1333	—
—	Bohnen, gem. Feldb.	10,00	10,71	—	—	—	2,65	5,56	—	1012	—

Ordnungs-Nummern (entsprechend denen der Tab. E u. F).	Varietät	Gewichtsverhältniss zwischen Wurzel und Kraut. (Wurzel = 100.)	Wurzel			Kraut		
			Wasser pC.	Aschen pC.		Wasser pC.	Aschen pC.	
				frisch	trocken		frisch	trocken
	Turnips:							
—	Laings selfpreserver	15,7	87,7	0,79	6,40	86,0	1,88	13,4
162	Skirvings Swede .	11,1	87,9	0,88	7,30	85,8	1,61	11,3
—	Skirvings Swede .	7,5	87,0	0,60	4,60	80,0	2,35	16,8
—	desgleichen .	6,4	88,0	0,81	6,72	84,0	2,64	16,5
—	" .	6,4	87,0	0,52	4,00	84,0	1,76	11,0
—	" .	8,7	86,0	0,72	5,12	82,0	1,44	8,0
154	" .	12,4	87,5	0,75	6,00	88,0	1,97	16,4
156	" .	16,3	89,0	0,76	6,90	85,0	1,95	13,0
158	Dales hybrid . .	49,3	88,0	1,01	8,41	89,0	1,19	10,8
160	desgleichen . .	22,0	92,0	0,73	9,06	86,0	2,25	16,1
164	Green-top white .	61,3	92,0	0,59	7,40	88,0	1,82	15,2
—	White Globe turnip	19,0	87,0	1,13	8,70	87,0	2,34	18,0
—	White Swede . .	16,3	87,0	0,94	7,20	84,0	1,49	9,3
—	Green-top Swede	8,7	90,0	0,53	5,30	82,0	1,51	8,4
—	Purple-top Swede	7,5	90,0	0,56	5,60	79,0	2,25	10,5
—	Green-round turnip	11,1	90,5	0,68	7,20	86,0	1,54	11,0
—	Purple-top Scotch	11,1	92,4	0,61	8,00	85,2	2,12	14,3
—	Green-top Scotch	12,4	92,2	0,70	8,98	88,0	1,50	12,5
—	Decanter turnip	33,3	92,7	0,48	6,60	84,6	2,00	13,0
—	Green-top Scotch	16,3	90,0	0,84	8,40	84,0	1,92	12,0
—	Scotch purple-top Bullocks . .	17,6	92,0	0,65	8,12	87,0	1,93	14,8
—	Purple-top . . .	6,4	90,0	0,82	8,20	82,0	1,95	10,8
—	Swede	4,2	90,0	0,42	4,20	85,0	1,59	10,6
—	White stone turnip	22,0	92,0	0,80	10,03	90,0	1,42	14,2
—	Scotch purple-top	12,4	92,0	0,87	10,90	87,0	2,08	16,0
—	dieselbe	19,0	89,0	1,10	10,00	90,0	1,27	12,7
—	Yellow Bullocks .	16,3	89,0	0,78	7,10	86,0	1,58	11,3
—	Green-top . . .	15,0	91,0	0,69	7,70	88,0	1,44	12,0
—	Eye-brights . .	12,4	91,0	0,70	7,80	81,0	2,58	13,6
—	White stone . .	7,5	91,0	0,64	7,10	87,0	1,94	14,9
	Beets:							
166	Yellow Globe . .	17,6	91,0	1,02	11,32	90,0	1,40	14,00
168	Long red . . .	13,6	91,0	0,64	7,10	90,0	1,79	17,90
170	desgleichen . .	25,0	90,0	1,00	10,00	90,0	1,91	19,10
—	Globe	—	86,0	0,92	6,60	—	—	—
—	Globe	—	84,0	1,54	9,60	—	—	—
	Carrots:							
—	White belgian .	—	85,0	0,96	6,40	—	—	—
174	dieselbe .	31,5	85,0	0,77	5,12	75,0	5,32	21,30
176	" .	23,4	87,0	0,82	6,30	76,0	4,20	17,50
178	" .	23,4	85,0	0,92	6,10	82,0	2,85	15,80
180	" .	—	88,0	1,06	8,80	—	—	—
181	" .	—	86,0	0,95	6,80	—	—	—
182	Artischoke . . .		84,0	1,79	11,20	47,0	15,00	28,30

(Tabelle L.) Zu S. 672.

Ordnungs-Nummern (entsprechend den Tab. B bis F).			Wasser in 100 Th. lufttrockner Substanz	Schwefel in 1000 Th. trockner Substanz
61	Rother Klee, Heu	auf Quarzsandboden	13,97	4,099
62		„ Thonboden	12,20	5,399
63	Weifser Klee, „	„ Quarzsandboden	12,60	3,902
64		„ Thonboden	12,00	3,500
65	Esparsette, „	in Blüthe	11,24	0,560
66		mit Samen	12,34	0,630
117	Ital. Rye-Gras, „	in Blüthe	11,59	0,680
118		mit Samen	13,10	0,401
194	Hopfenzapfen	Bentley Hopfen	9,91	3,900
195		Golding „	12,33	4,720
196		Grape „	9,66	5,200
37	Körner von weifsen Erbsen	Saaterbsen	13,60	3,724
38		daraus auf Thonboden gezogen	15,40	2,792
39		„ „ Sandboden gezogen	13,60	2,499
40	Körner von grauen Erbsen (prolific Maple)	Saaterbsen	14,60	2,493
41		daraus auf Thonboden gezogen	16,60	2,617
42		„ „ Sandboden gezogen	16,40	2,696
49	Helgoland Bohnen, Körner	Saatbohnen	13,20	4,585
50		daraus auf Thonboden gezogen	14,20	2,331
51		„ „ Sandboden gezogen	15,80	2,494
52	Mazagan Bohnen, Körner	Saatbohnen	17,00	2,663
53		daraus auf Thonboden gezogen	11,00	2,563
54		„ „ Sandboden gezogen	16,50	2,959
55	Stroh von Helgoland-Bohnen	auf Thonboden gezogen	11,04	2,710
56		auf Sandboden	8,12	2,410
57	Stroh von Mazagan-Bohnen	„ Thonboden	10,81	3,770
58		„ Sandboden	9,58	2,005
43	Stroh von weifsen Erbsen	„ Thonboden	11,89	4,03
44		„ Sandboden	6,34	3,23
45	Stroh von grauen Erbsen	„ Thonboden	11,36	3,88
46		„ Sandboden	8,66	4,37
33	Weifse Erbsen, Körner	Kreideboden	17,50	—
35		Lehmboden	16,00	—
34	Stroh	Kreideboden	15,64	—
36		Lehmboden	15,38	—
59	Gemeine Feldbohnen, Körner	Lehmboden	10,00	—
60	Gemeine Feldbohnen, Stroh		10,71	—

Pflanzenaschen. Waizen, Gerste, Roggen, Hafer.

viel vergleichbarer ausfallen, wenn sie aus Einer, als wenn sie aus vielen Händen hervorgehen. Uebrigens ergaben besondere Versuche im gröfseren Mafsstab keine wesentliche Abweichung. Als mittlere Länge des Halms von Waizen ergab sich bei 11 Proben von College farm 36, an 12 Proben von Mr. Morton 43,3, an 15 von Sir J. Johnstone 41,3 Zoll engl. Das Gewicht des Strohs und der Spreu zusammen wird von den Landwirthen gewöhnlich dem 1,5 bis 2,5fachen des Korns gleichgesetzt, was nach den vorliegenden Resultaten, die im Mittel nur das 1,2fache ergaben, entschieden zu hoch erscheint. — Was 14) und 15) anbelangt, so war man der Ansicht, dafs das Gewicht des einzelnen Korns ziemlich in geradem Verhältnifs zu dem Klebergehalt oder dem Werth der Frucht stehe, dafs aber dieses Gewicht nur sehr ungenau in dem Gewicht eines Bushels u. a. ausgedrückt sei. Zur Vergleichung ist defshalb einerseits das spec. Gew., andrerseits das Gewicht eines Bushels jeder Probe bestimmt worden. Letztere Bestimmung geschah mittelst einer Flasche bekannten Inhalts, die etwa 1000 Körner fafste, und mit Hülfe einiger Correctionen, welche zu diesem Zweck angestellte Gegenversuche an die Hand gaben. Die Zahlen der Tab. I bestätigen die gehegte Vermuthung.

In Betreff der Asche selbst (vergl. Tab. C u. D, Nr. 67 bis 116 incl.) zogen Way und Ogston aus ihren Resultaten folgende Schlüsse. Die Bodenverschiedenheit übt keinen bestimmten Einflufs auf den Betrag des Aschengehalts, doch scheint, dafs er auf thonigem Boden am höchsten, auf Kalkboden schwächer, auf Sandboden am niedrigsten ausfällt. Das stärkste (steifste) Stroh ist das aschenreichste, und umgekehrt. Der Aschengehalt der Spreu verhält sich wie der des Strohs, nicht wie der der Körner; bei dem letzteren ist der Aschengehalt zwar auch wechselnd, aber er variirt in merklich engeren Gränzen, als bei Stroh und Spreu. Der Aschengehalt des Korns bietet eben so grofse Abweichungen bei Frucht von gleichem, als von verschiedenem Boden; er steht weder mit Klima noch Varietät in einer

Pflanzenaschen. Waizen, Gerste, Roggen, Hafer.

festen Beziehung; dagegen steht es in allen untersuchten Fällen in umgekehrtem Verhältnifs zu dem Ertrag, so dafs es scheint, als werden dem Boden durch die Körner gleichviel Aschenbestandtheile entzogen, welches das Gewicht des Ertrags auch sein mag. Der chemische Bestand der betreffenden Bodenarten ist nicht speciell ermittelt worden; doch weifs man in dem einen Fall, wo die Körner unter allen am wenigsten Asche und das niedrigste spec. Gew. ergaben, dafs die Probe von einem Boden stammte, dessen Armuth vor der Waizenernte schon 2 Mifsernten mit Rüben veranlafst hatte. So wenig wie auf die Quantität, eben so wenig Einflufs übt, den Analysen zufolge, die Lage und der Boden auf die Zusammensetzung der Asche; das Vorwiegen eines Bestandtheils (Kalk, Kieselerde u. a.) bedingt keineswegs das Vorwiegen desselben in der Asche der darauf gewachsenen Frucht.

So gewifs es ist, dafs die Abweichungen in Zusammensetzung und Menge der Asche, in derselben Pflanze oder in demselben Pflanzenorgan, auf chemisch nachweisbaren Ursachen beruhen, so wenig haben sich solche in den Daten von Way und Ogston offenbart. Sie glauben den Schlüssel zu dieser Frage darin suchen zu müssen, dafs die Zusammensetzung der Asche nicht von dem Organ einer Pflanze als Ganzes, sondern von dessen näheren Bestandtheilen abhänge. Im Waizenkorn z. B., welches weder anatomisch noch chemisch homogen sei, müsse sich dieser ursächliche Zusammenhang in festen Beziehungen zwischen dem Kleber, der Stärke u. s. w. und den zugehörigen Mineralbestandtheilen abspiegeln. Dafür sprechen folgende Versuche:

		A	B	C	D	E	F
Hopeton-Waizen, vier Proben	Sandboden	1,403	1,61	39,97	0,78	11,40	0,226
	Ebenso	1,396	1,71	43,98	0,75	11,32	0,216
	Thonboden	1,382	1,63	47,38	0,91	11,52	0,238
	Ebenso	1,393	1,69	—	0,92	—	—

(A spec. Gew., B Aschen-, C Phosphorsäuregehalt des Korns; D Aschengehalt des Mehls; E Klebergehalt des Korns; F Aschengehalt des Klebers. B bis F sind in pC. ausgedrückt.)

Pflanzenaschen. Waizen, Gerste, Roggen, Hafer.

Während also bei beiderlei Arten von Boden der Aschengehalt des Korns gleich ist, tritt ein entschiedener Unterschied bei dem des Mehls ein; ferner scheint der Kleber stets gleichviel Asche zu enthalten. Der Gehalt des ganzen Korns an Phosphorsäure ist nicht proportional dem an Kleber, obwohl nach der Meinung von Way und Ogston kaum zu bezweifeln ist, dafs die Kleberbestandtheile im Korn mit festen Mengen von Phosphaten verbunden sind. — Die Abweichungen im Aschengehalt zwischen Korn, Stroh und Spreu liegen nur in der Kieselerde; wird diese abgezogen, so bleibt kein bemerkenswerther Unterschied. — Way und Ogston bringen endlich die Feuchtigkeit des Vegetabils im lufttrocknen Zustand mit dem Aschengehalt (nach Abzug der Kieselerde) in ursächliche Verbindung; dies ist mindestens gewagt und gegen die Wahrscheinlichkeit. — Die Zusammensetzung der verschiedenen Aschen bietet Nichts, was der Ansicht von der Substitution der einzelnen Basen (besonders des Kalis durch Natron) zur Stütze dienen könnte; in Fällen, wo sowohl Boden als Düngung reichlich Natron boten, befand sich dieses defsungeachtet in der Asche nicht merklich vermehrt.

Die Zahl der Beobachtungen an Gerste und Hafer ist zu gering, um schon jetzt daraus haltbare Folgerungen ziehen zu können; indessen stimmen alle ungezwungen in dem beachtenswerthen Resultat überein, dafs die Asche der Körner dieser beiden Früchte von der der Waizenkörner nur in dem viel höheren Kieselerdegehalt abweicht. Berechnet man den mittleren Bestand der Asche der drei Körnerarten ohne die Kieselerde, so verschwinden alle wesentlichen Unterschiede.

Runkelrüben weifse Rüben; gelbe Rüben; Artischoken.

Was die rübenartigen Gewächse (1) anbelangt, so ist von sämmtlichen eingegangenen Proben bestimmt worden :

(1) Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England, VIII, part 1.

Pflanzenaschen. Runkelrüben; weifse Rüben; gelbe Rüben; Artischoken.

1) das Gewichtsverhältnifs der Wurzel zu dem des Krautes, beides an der frischen Pflanze, 2) der Wasser- und 3) der Aschengehalt beider, welche Daten sämmtlich in der Tabelle K zusammengestellt sind. Nur von einem Theil der Proben ist die Asche zugleich analysirt worden; die Ergebnisse sind in den Tab. E u. F, Nr. 154 bis Nr. 184 incl., aufgeführt. — Bei der Schwierigkeit, die Blätter von der Rübe scharf zu trennen, weil sie an der Insertionsstelle in einander übergehen, legen Way und Ogston ihrer Wägung keinen absoluten, sondern nur einen Vergleichungswerth bei. — Es ergab sich aus ihren Analysen im Wesentlichen Nachstehendes.

Die Runkelrüben, worunter die drei in England gebräuchlichen Varietäten (*turnip* im engeren Sinne, *swede* und *hybrid*) begriffen sind, verhalten sich gleich. Unter den zahlreichen Ursachen, welche möglicher Weise auf das Verhältnifs des Krauts zur Wurzel Einflufs üben, hat sich keine als die evident bedingende ausgewiesen; doch hat sich in mehreren Fällen, bei Runkelrüben von demselben Boden, ein gleiches Verhältnifs beider herausgestellt. — Der Wassergehalt der Rüben ist im Mittel 90, der der Blätter 85,5 pC., aber bei den letztern sind die Abweichungen von dem Mittel bedeutend gröfser. Das Gewicht einer Rübenernte im frischen Zustand ist ein sehr unrichtiger Mafsstab ihres Werthes, d. h. ihres Gehaltes an trockner Substanz. In dieser Beziehung ist man grofsen Täuschungen über die Wirkung der verschiedenen Dünger ausgesetzt, welche merkwürdiger Weise eine verhältnifsmäfsig höhere Production an Wasser, als an Rübensubstanz zu gewähren scheinen. So ergiebt sich in einem Fall, wo man auf demselben Felde zuerst eine Ernte ohne Dünger und dann eine zweite mit Knochenasche und Guano zog, durch letztere Düngung ein Mehrertrag von 35 pC., wenn er auf die frischen, von nur 14 pC., wenn er auf die trocknen Rüben berechnet wird. Der Aschengehalt des Krautes ist mehr als das Doppelte von

Pflanzenaschen. Runkelrüben; weifse Rüben; gelbe Rüben; Artischoken.

dem der Rüben; bei beiden finden sehr grofse und zwar grössere Verschiedenheiten statt, als bei dem Getreide, selbst wenn der ungleiche Wassergehalt berücksichtigt wird — nach der Vermuthung von Way und Ogston theils weil die Rübe wahrscheinlich mehr nichtassimilirte Bodenbestandtheile enthält, als die trockneren Feldfrüchte, theils weil der Zeitpunkt ihrer Reife sehr schwer festzustellen ist.

Der chemische Bestand der Asche bietet bei den Rüben nur sehr mäfsige, bei den Blättern dagegen sehr beträchtliche Abweichungen. Der Betrag dessen, was durch die Rüben allein an Bodenbestandtheilen einer gegebenen Bodenfläche entzogen wird, ist nichts destoweniger in verschiedenen Fällen höchst ungleich, wegen des abweichenden Aschengehaltes. Ebenso bei den Blättern. Aber es findet eine auffallende Ausgleichung statt, wenn man die Asche der gesammten Ernte (Rüben und Blätter im natürlichen Verhältnifs) berechnet, eine Ausgleichung, welche sich sowohl auf das Gewicht der Asche, als auf das Gewicht der einzelnen Bestandtheile erstreckt. Es scheint demnach, als ob eine Rübenernte nur über eine bestimmte Menge Phosphorsäure, Alkalien, Kalk u. a. zu disponiren habe, die sich aber je nach den Umständen in den einzelnen Organen der Pflanze sehr verschieden vertheilen. — Die Zusammensetzung der Asche der Rüben weist einigermafsen auf eine Vertretung des Kalis durch Natron hin; für die Blätterasche gilt das entschiedene Gegentheil. Beide Pflanzentheile enthalten auffallend viel Chlornatrium, besonders die Blätter. Am meisten unterscheiden sich beide im Kalkgehalt, der in den Blättern durchschnittlich 6 mal so grofs ist, als in den Rüben.

Für die *Mangold*-Wurzel, die *gelbe Rübe* und *Artischoke* ziehen Way und Ogston aus ihren Beobachtungen, und zwar mit Rücksicht auf die geringe Zahl der Fälle vorläufig, ähnliche Folgerungen, die wir übrigens aus diesem Grund für jetzt übergehen. Im Ganzen verhalten sich die drei Wurzeln ziemlich gleich, besonders in Betreff

Pflanzenaschen. Runkelrüben; weifse Rüben; gelbe Rüben; Artischoken.

ihres Bedürfnisses an Bodenbestandtheilen. Dieses Ergebnifs ist darum auffallend, weil die gelben Rüben ohne Düngung sehr genügende Ernten liefern, was bei den Runkelrüben und dem Mangold nicht der Fall ist.

Das analytische Verfahren bietet wenig Eigenthümliches. Zur Bestimmung des blofsen Aschengehaltes sind die Pflanzentheile in einer flachen Platinschale sogleich zu weifser Asche gebrannt worden; nur bei leicht schmelzbaren Aschen operirte man bei einem geringeren Hitzgrad und brachte die unverbrannte Kohle in Abzug. Zum Behuf der Aschenanalyse verwandte man 30- bis 40mal mehr Substanz, und glühte diese nur solange bei der dunkeln Rothglühhitze, bis die entstandene Kohle aufhörte zu glimmen. Sehr kieselerdehaltige Aschen, oder solche, die zuviel Kohle zurückhielten, wurden mit dem gleichen Gewicht salpeters. Baryt einer zweiten Glühung unterworfen. Hierüber und über die Bestimmung der Phosphorsäure vergl. S. 571 und 600.

Nachdem die vorstehenden Analysen veröffentlicht waren, erhielten Way und Ogston Kenntnifs von den Beobachtungen Mitscherlich's und H. Rose's über den Einflufs der Einäscherungsmethode auf die Zusammensetzung der Asche. Sie stellten sofort eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung an, aus welchen sie schlossen, dafs die von ihnen befolgte Methode der Einäscherung nur bei Einem Aschenbestandtheil, nämlich dem Schwefel (der Schwefelsäure), einen beachtenswerthen Verlust bedinge. Aus diesem Grund unternahmen Way und Ogston (1) die in Nr. 37 bis 58 incl., Nr. 61 bis 66 incl., Nr. 194 bis 196 incl. und Nr. 200 u. 201 der Tab. B, C u. F eingereihten Analysen der Asche von Culturgewächsen, welche sich durch ihren Schwefelgehalt auszeichnen. Sie bestimmten den letzteren jedesmal nach dem von ihnen empfohlenen Verfahren, wonach die unveränderte Pflanzensubstanz vor dem Verbrennen mit Salpetersäure oxydirt wird. Die erhaltenen

(1) Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England, IX, part I.

Resultate sind mit dem Wassergehalt der untersuchten Pflanzen in der Tabelle L zusammengestellt.

Pflanzen-aschen.

Bei dem Heu des rothen sowohl als des weifsen Klees sind die Analysen (Nr. 61 bis 64 incl. der Tab. C) vergleichend mit je 2 Proben, eine von Quarzsand, die andere von Thonboden, durchgeführt. Die Vergleichung zeigt, dafs die Bodenverschiedenheit in der Zusammensetzung dieser Aschen (der ganzen Pflanze) nicht nachweisbar ist. Bei der Verschiedenheit der Varietät ist dies allerdings der Fall, wenigstens für die untersuchten Proben. — Ebenso zeigt die Asche der Esparsette (Nr. 65 und 66 der Tab. C) und die des italiänischen Ryegrases (Nr. 200 und 201 der Tab. F) keine bemerkbare Verschiedenheit der Zusammensetzung, ob die Pflanze in Blüthe oder in Samen stand. Klee und Esparsette gehören zu den Gewächsen, auf welche erfahrungsmäfsig das Gypsen einen wohlthätigen Einflufs übt. In der That ist die Quantität Schwefel(-Säure), die der erstere dem Boden entzieht, bedeutend genug, um an eine Zufuhr von Schwefelsäure als Zweck des Gypsens zu denken; allein ein Blick auf die Tabelle L zeigt, dafs andere Gewächse, wie Erbsen, Hopfen u. a., auf die der Gyps jenen Einflufs nicht hat, dennoch ebensoviel Schwefel aufnehmen. — Die Asche der drei Varietäten Hopfenzapfen zeigt bedeutende Unterschiede im Kieselerde- und im Kaligehalt, ohne dafs ein Mindergehalt an Kali durch Natron ausgeglichen wäre; es ist jedoch zweifelhaft, ob diese Abweichungen der Verschiedenheit des Bodens oder der Varietät zuzuschreiben sind. Nr. 195 und 196 (Tab. F u. L) waren geschwefelt, woraus Way und Ogston den gegen Nr. 194 viel höheren Schwefelgehalt erklären.

Klee; Esparsette; Italiän. Ryegras.

Hopfen.

Die nun folgenden Analysen von zwei Varietäten Erbsen und zwei Arten Bohnen, sowie von deren Stroh, sind mit besonderer Rücksicht auf die Bodenbeschaffenheit — und zwar einerseits mit den zur Aussaat benutzten Körnern, andererseits mit dem daraus, das einemal auf Sand-, das anderemal auf Thonboden, gezo-

Erbsen; Bohnen.

Pflanzenaschen. Erbsen; Bohnen.

genen Samen und Stroh — angestellt. Es ergiebt sich im Allgemeinen für die Verschiedenheit des Bodens und der Varietät kein erheblicher Einflufs; dabei ist jedoch der jedesmalige Ertrag nicht in Anschlag gebracht. Es ergiebt sich ferner, dafs die Aschen der Erbsen unter sich ebenso verschieden sind, als von den Aschen der Bohnen. Dies gilt so gut für Stroh, als für Körner, und bestätigt sich auch durch die in der S. 675 citirten Abhandlung von Way und Ogston angeführten Analysen von Erbsen- und Bohnenasche, welche wir hier anreihen (s. Tab. B u. C, Nr. 33 bis 36 incl. u. Nr. 59 u. 60); nur scheint für diese das Stroh eine Ausnahme zu machen, insofern das der Bohnen ein bedeutendes Uebergewicht an Alkalien hat. Berechnet man den Aschenbestand auf den Ertrag, so findet sich, dafs der Samen der Bohnen und Erbsen die Bodenbestandtheile in ziemlich gleichem Grad, dafs das Stroh der Bohnen aber diese Bestandtheile nur halb so stark in Anspruch nimmt, als das Stroh der Erbsen; die Differenz fällt gröfstentheils auf Kalk und Magnesia. Man würde sich jedoch täuschen, wollte man diese Verschiedenheit allein dem ungleichen Ertrag zuschreiben; sie liegt vielmehr in der Ungleichheit des Aschengehaltes (5 pC. bei Bohnen, 7,5 bis 8 pC. bei Erbsen), welche übrigens nicht constant, z. B. nach den in der erwähnten andern Abhandlung enthaltenen Resultaten fast verschwindend ist.

Leinsamen u.-Oelkuchen.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über den Nahrungswerth der Oelkuchen (1) und Oelsamen ist eine Analyse der Asche des Leinsamens von Way (Nr. 149), der Leinölkuchen von Ward (Nr. 145 bis 148 incl.) und der Rapsölkuchen von Eggar (Nr. 144 der Tabelle E) ausgeführt worden.

Rapsölkuchen.

Im Anhang zu der S. 594 ff. besprochenen Abhandlung hat H. Rose mehrere Analysen von Pflanzenaschen ver-

(1) Vergl. S. 707.

öffentlicht (1), die unter seiner Leitung von Weber und B. W. Bull zu dem Zweck ausgeführt wurden, den Einflufs der Methode auf das Resultat festzustellen. Nr. 29 a bis 32 d incl. Tab. B sind Aschen von Erbsen, Nr. 139 a bis 142 Tab. E von Raps, Nr. 103 a bis 104 d Tab. D von Waizen, und Nr. 204 a bis d Tab. F von Weifsbierhefe. Nr. 31, 32, 141, 142 sind durch directe Einäscherung, die übrigen sind durch successives Ausziehen mit Wasser und Salzsäure und Einäscherung der rückständigen Kohle erhalten. — Die directe Einäscherung sei sehr schwierig wo die Alkalien, sie sei verhältnifsmäfsig leichter, wo die Erden vorherrschen. Stets, aber vorzugsweise in jenem Fall, werden bei dieser Operation die Chlorüre der Alkalimetalle grofsentheils oder ganz verflüchtigt. (Sehr auffallend, wenn kein Redactionsversehen, ist der Gehalt von 6,5 pC. Natron im Rapsstroh nach der directen Einäscherung, während die Analyse nach der neuen Methode kein Natron und auch kein Aequivalent an Chlornatrium gegeben hat.) — Die Aschenbestandtheile vertheilten sich bei den untersuchten Vegetabilien an die verschiedenen Lösungsmittel in 100 Th. wie folgt :

Pflanzenaschen. Erbsen. Raps. Waizen. Weifsbierhefe.

	Erbsen *)		Raps **)		Waizen ***)		
	Körner	Stroh	Körner	Stroh	Körner	Stroh	Hefe †)
Im wässerigen Auszug . .	23,16	27,00	9,50	39,59	36,80	31,79	27,24
„ salzsauren „ . .	21,48	65,87	35,60	45,91	43,93	13,39	37,70
In dem Kohlerückstand . .	55,36	7,13	54,90	14,50	19,27	55,82	35,06

*) Nr. 29 a, b, c, d und 30 a, b, c, d der Tab. B.
**) Nr. 139 a, b, c, d und 140 a, b, c, d der Tab. E.
***) Nr. 103 a, b, c, d und 104 a, b, c, d der Tab. D.
†) Nr. 204 a, b, c, d der Tab. F.

Erbsen; Raps.

Baer (2) hat eine chemische Analyse von der Asche der Erbsen, des Erbsenstrohs und des Rapsstrohs, aber

(1) Pogg. Ann. LXXVI, 338; J. pr. Chem. XLVIII, 43; Pharm. Centr. 1849, 404. 417. 431; Phil. Mag. [3] XXXV, 171. 271. — (2) Arch. Pharm. [2] LVII, 138.

Pflanzenaschen. Erbsen; Raps.

ohne alle Nachweise über deren Culturverhältnisse, geliefert. Da zugleich die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes unterlassen worden, so ist auch die des Aschengehaltes ohne Werth. Die Vegetabilien wurden nach der Rose'schen Methode zuerst verkohlt, dann ausgezogen, und endlich der Rückstand (theilweise im Sauerstoffstrom) eingeäschert. Die Resultate der Analyse sind in Nr. 47 und 48 der Tab. C und 143 der Tab. D enthalten, wie sie von Baer nach Abzug der Kohlensäure und des Sandes berechnet wurden. Dazu ist jedoch zu bemerken, dafs die Kohlensäure nach einer Methode bestimmt worden, welche Baer selbst als unzuverlässig anerkennt. — Er fand in den Erbsen, nach der Methode von Heintz, 0,0288 pC. Schwefel.

Verschiedene efsbare Vegetabilien.

Von Th. J. Herapath (1) sind folgende efsbare Vegetabilien in Bezug auf ihre mineralischen Bestandtheile untersucht worden (Nr. 1 bis 21 der Tab. G). 1) *Cochlearia anglica*, Scorbutgras; kein eigentliches Nahrungs- sondern mehr ein Arzneimittel gegen den Scorbut. Auf Geröll von neuem rothen Sandstein an den Ufern des Avon gewachsen, welche der Ueberschwemmung ausgesetzt sind. 2) *Apium graveolens*, Sellerie. 3) *Crambe maritima*, Seekohl; Asche des völlig ausgewachsenen Blattes und Stiels. 4) Derselbe, (junge, hellgrüne Sprossen); beide auf lockerem sandigem Gartenboden in kalkhaltigem *Millstone-grit;* mit Pferdedünger gedüngt. 5) *Asparagus officinalis*, auf Gartenboden wie unter 4) bei Bristol cultivirt, völlig ausgewachsene Pflanze. 6) Derselbe, wild; ausgewachsene Pflanze von täglich überschwemmtem Alluvialboden am Avon. 7) Sprossen davon, wie sie verspeist werden. 8) *Brassica oleracea, var. botrytis*, von etwas lehmigem, sehr schwerem, gutgedüngtem Boden in Cornwallis; ganz junge Pflanze. 9) *Phaseolus multiflorus*, Schminkbohne; frische junge Pflanze. Diese und alle folgenden Pflanzen sind auf demselben

(1) Chem. Soc. Qu. J. II, 4; J. pr. Chem. XLVII, 381; Pharm. Centr. 1849, 664. 679; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 350.

Pflanzenaschen. Verschiedene efsbare Vegetabilien.

fruchtbaren, gut gedüngten und bewässerten, sandigen Ackerboden bei Bristol gezogen worden. Dieser liegt auf *Millstone-grit* und neuem rothen Sandstein, welcher letztere reich an Eisenoxyd, kohlens. Kalk und kohlens. Magnesia ist. 10) *Allium sativum*, frische Pflanze (ob mit oder ohne Wurzel?). 11) *Brassica rapa*, frische Rübe. 12) *Brassica campestris*, *var. napobrassica*, schwedische Rübe. 13) *Beta vulgaris*, Runkelrübe, Varietät „lange rothe". 14) *Raphanus sativus*, Radieschen. 15) *Daucus carota*, gelbe Rübe, Var. „lange scharlachrothe." 16. *Pastinaca sativa*. — Fünf Varietäten von *Solanum tuberosum* : 17) s. g. *White apple*, 18) *Princess beauty*, 19) *Axbridge Kidney*, 20) *Maggie* oder *Maghie*, 21) *Fortyfold*. Von Nr. 11 an sind immer die Wurzeln oder Knollen untersucht.

Die Zahlen der Tabelle sind in der Regel die Mittel aus zwei Analysen. Herapath folgert aus seinen Resultaten die Bestätigung der mehrfach beobachteten Thatsache, dafs die mineralischen Bestandtheile der Vegetabilien durch die Cultur wesentlich in ihrer Art und in ihrem gegenseitigen Verhältnifs modificirt werden, und dafs dabei die durch den Sauerstoff der disponibeln Basen ausgedrückte Sättigungscapacität der Asche nicht immer gleich bleibt (sie ist bei dem cultivirten Spargel = 7,52, bei dem wilden = 5,69). Er zieht endlich den Schlufs, dafs die alkalischen Salze in allen jungen Sprossen und Wurzeln bedeutend gegen die Erdsalze überwiegen. Er hätte hinzufügen können, dafs seine Aschenanalysen von bis jetzt nicht untersuchten Pflanzen die Erfahrung erweitern, dafs die in Wasser löslichen Theile der Asche efsbarer gemüseartiger Gewächse wenigstens 0,5, oft 0,75, selbst über 0,8 der Asche ausmachen.

Spargeln; Rosenkohl.

Die Asche der Spargeln und des Rosenkohls (Nr. 189 und 190 der Tabelle D) hat Schlienkamp (1) untersucht. Er zog das bei mäfsiger Temperatur verkohlte Vegetabil mit Wasser aus, äscherte den Kohlenrückstand unter

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 319; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 648.

Pflanzen-aschen. Spargeln; Rosenkohl.

der Muffel ein, und mischte die Asche mit dem Auszug zur gemeinschaftlichen Analyse. Die Kohlensäure ist mit Fresenius und Will's Apparat, die Phosphorsäure als pyrophosphors. Magnesia bestimmt worden, nachdem sie mit essigs. Bleioxyd gefällt und das Bleisalz mit Schwefelammonium zersetzt war. Die Trennung des Mangans vom Eisen ist durch kohlens. Natron in der essigs. Lösung ausgeführt.

Die Spargeln, bei 100° getrocknet, verloren 93,6 pC. Wasser und gaben, auf frische Substanz berechnet, 0,426 pC. Asche. Für den Rosenkohl sind ähnliche Angaben unterblieben.

Schnittsalat; Runkelrüben.

F. Griepenkerl (1) hat die Ergebnisse seiner Analysen der Asche von Schnittsalat und der Runkelrübe, ohne weitere Bemerkung, bekannt gemacht. Bei der ersteren weiſs man nicht, wie weit die Blätter und wie weit die Stengel betheiligt sind, noch weiſs man, wieviel frischer Substanz die bei 100° getrocknete entspricht. Die Runkelrübe enthielt zwischen 87 und 88 pC. Wasser. Die Resultate der Analysen s. Nr. 173 und 187 der Tabelle F.

Weiſskraut; weiſse Rüben.

K. Stammer (2) hat das Weiſskraut *(brassica oleracea)* und die weiſsen Rüben auf ihre Asche untersucht (Nr. 172 und 188 der Tabelle F). Das frische Weiſskraut (die Blätter? mit oder ohne Rippen?) verlor im Wasserbad 93,44 pC. Wasser und hinterlieſs 0,76 pC. Asche; die weiſsen Rüben ergaben in gleicher Weise 93,31 Wasser und 0,46 pC. Asche. Die Einäscherung geschah unter der Muffel, und lieferte eine weiſse, ungeschmolzene Asche. Die Kohlensäure ist nach Fresenius und Will, die Phosphorsäure aus dem Niederschlag mit Eisenchlorid und essigs. Natron (nach Abscheidung des Eisenoxyds mit Schwefelammonium) als phosphors. Magnesia bestimmt worden. — Beide Aschen waren frei von Mangan und Natron.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 360 u. 361. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXX, 294; Pharm. Centr. 1849, 633.

Pflanzenaschen. Topinambour (Erdbirn).

Payen, Poinsot und Fery (1) untersuchten die Asche der Knollen der Erdbirnen (Topinambour). Zwei Proben, nämlich aufser den S. 479 f. beschriebenen (I) noch vom Markt bezogene (II), gaben :

	I.	II.
Kieselerde	2,00	6,95
Kohlens. Kalk	4,12	10,23
„ Magnesia	1,94	
Phosphors. Kalk und Magnesia	33,59	16,62
Thonerde	1,44	
Chlorkalium	8,36	10,75
Schwefels. Kali	11,16	10,66
Phosphors. Kali	28,40	8,45
Kohlens. Kali mit Spuren von Natron	9,93	36,34
	100,00	100,00

Kranke Kartoffeln.

Fr. Griepenkerl (2) theilt die von Liebig aufgestellte Ansicht, dafs die Hauptursache der Kartoffelkrankheit in einer, durch abnorme atmosphärische Zustände bewirkten, Stockung der Saftbewegung zu suchen sei; glaubt jedoch, dafs den localclimatischen Verhältnissen, sowie denen der Cultur und des Bodens nicht minder Rechnung zu tragen sei (3). In der Hoffnung, in dieser Richtung Aufschlüsse zu erhalten, hat Griepenkerl eine Vergleichung der Aschenbestandtheile der gesunden und der kranken Kartoffelknollen unternommen (Nr. 185 und 186 der Tab. F). Beide waren von einerlei Art und Standort, und sind im Monat Juni untersucht (geerntet?) worden. Ueber den Zustand der kranken Kartoffeln giebt Griepenkerl nur an, dafs sie im Beginn der Fäule gestanden; aber über ihre eigentliche Beschaffenheit, darüber, ob der kranke Knollen im Ganzen oder nur die kranke Substanz geprüft wurde, findet man keinerlei Auskunft, obgleich diese Umstände vom gröfsten

(1) In der S. 479 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 354. — (3) Wohl in dem Sinne, dafs durch Mangel an den für Erhaltung und Aeufserung der Lebensfunctionen der Pflanzen nöthigen Bedingungen der Widerstand gegen äufsere störende Ursachen bis zu einem gewissen Grade vermindert ist.

Pflanzenaschen. Kranke Kartoffeln.

Einflufs sind. Die in Scheiben geschnittenen und getrockneten Knollen liefsen sich ohne alle Schwierigkeit in Porcellanschalen in der Muffel einäschern. Die gesunden Knollen verloren »gegen« 78,92 pC., die kranken »gegen« 69,65 pC. Wasser. Der Aschengehalt schwankte bei »gesunden *und* kranken Kartoffeln« zwischen 4,86 und 6,00 pC. der trocknen Substanz. Aus dem durch essigs. Natron und Eisenchlorid entstandenen Niederschlag ist die Phosphorsäure (nachdem die Fällung des Eisenoxyds durch Zusatz von Weinsäure zur salzs. Lösung verhindert worden war) als phosphors. Magnesia bestimmt worden. Aus der Vergleichung der procentischen Zusammensetzungen geht hervor, dafs die Asche der kranken Kartoffeln fast gleichen Phosphorsäure- und Kaligehalt, dagegen 1,1 Chlorkalium, 1,18 Magnesia und 0,83 Kalk weniger, dafs sie ferner 1,18 Schwefelsäure, 1,08 Kieselerde und 0,55 Eisenoxyd mehr enthält, als die der gesunden Kartoffeln. Wenn daher Griepenkerl den Einflufs der Krankheit auf den anorganischen Bestand am auffallendsten in dem Ausfall an Magnesia und Kalk ausgedrückt findet, so ist dies in den vorstehenden Zahlen nicht ganz gerechtfertigt. — Es liegt übrigens auf der Hand, dafs zum Behuf einer solchen Vergleichung die Aschenbestandtheile hätten auf gleiche Gewichte der *Kartoffelsubstanz* berechnet werden müssen. Aber selbst dann bleibt es ungewifs, ob die sich ergebenden Unterschiede Ursache oder Folge der Kartoffelfäule sind.

Flachs.

Wir haben im vorigen Jahresbericht, S. 1065, die Forschungen von R. Kane über die Cultur des belgischen und holländischen Flachses mitgetheilt; ganz ähnliche Untersuchungen über den russischen Flachs haben jetzt J. E. Mayer und J. S. Brazier (1) veröffentlicht. Die Proben stammten von den Küstenstrichen der Provinzen Esthland, Liefland, Kurland, und aus dem Inneren Litthauens.

(1) Chem. Soc. Qu. J. II, 78; Ann. Ch. Pharm. LXXI, 314; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 86.

Pflanzenaschen. Flachs.

Was die Darstellung der Asche anbelangt, so verbrannte man die Stengel offen auf einem Porcellanteller, und entfernte die noch anhängenden Kohlentheile durch Glühen mit Quecksilberoxyd in einer Platinschale. — Es lieferten im Mittel der liefländsche Flachs 4,129, der kurländische 3,636, der litthauische 2,302, der esthländische 4,019 pC. Asche, von der Zusammensetzung Nr. 150, 151, 152, 153 der Tab. E.

Eine Vergleichung der hier verzeichneten Resultate mit den in Kane's Untersuchung erhaltenen ergiebt — mit Abrechnung des Kalks und der Phosphorsäure, worin beide so ziemlich gleich stehen — sehr grofse Abweichungen. In jenen tritt der Natrongehalt gegen den Kaligehalt stark zurück, bei Kane nähert sich Kali und Natron meist dem Gleichgewicht; letzterer fand merklich weniger Magnesia, dagegen mehr Eisen und bei weitem mehr Chlornatrium, als Mayer und Brazier. — Bei den meisten Proben Kane's ist die Kieselerde geringer, als bei denen von Mayer und Brazier; letztere geben endlich keine Thonerde an, die jener selbst bis zu 7 pC. gefunden hatte. — Ein genaueres Eingehen in diese Vergleichung ist übrigens nicht thunlich, da Mayer und Brazier die von ihnen angewendete analytische Methode nicht mittheilen; ihre Resultate liefern immerhin einen neuen Beweis davon, dafs der Flachs an und für sich unter die erschöpfendsten Feldfrüchte gehört. Da aber die zubereitete Flachsfaser nur sehr wenig Mineralbestandtheile wegnimmt, diese vielmehr in den Abfällen bleiben, so liegt darin ein wichtiger Wink für Verbesserung des Flachsbaues: die Abfälle selbst wieder als Düngmitttel zu benutzen. Die Bodenarten, worauf obige Flachsarten wachsen, sind ebenfalls von Mayer und Brazier analysirt worden, jedoch ohne Angabe der äufseren Beschaffenheit derselben und des analytischen Ganges. Sie geben lediglich die Resultate, welche das Verhalten gegen Lösemittel, sowie die procentische Zusammensetzung umfassen.

Pflanzenaschen. Flachs.

Hinsichtlich des Verhaltens der Bodenarten gegen Lösemittel fanden sie :

		Liefland	Kurland	Litthauen	Esthland
In Wasser lösliche	mineral. Substanz . .	0,086	0,170	0,158	0,150
	organ. " . .	0,229	0,312	0,442	0,458
	Zusammen	0,315	0,482	0,595	0,608
In Salzsäure löslich		7,259	6,917	7,243	8,712
Unlöslicher Rückstand		92,425	92,601	92,162	90,681
		99,999	100,000	100,000	100,001

Der Elementarbestand dieser Bodenarten ist in Nr. 15, 16, 17 und 18 der Tab. A mitgetheilt. Das Verhältnifs des (in Salzsäure) Löslichen zum Unlöslichen dieser Analysen steht mit dem gleichnamigen Verhältnifs der obigen Bestimmungen nicht in Einklang, worüber der nöthige Aufschlufs fehlt. — Sämmtliche Bodenarten zeichnen sich durch Reichthum an Alkalien, besonders Kali, und an Phosphorsäure aus, wie es auch der Aschenbestand der entsprechenden Flachsarten erwarten läfst.

Mohnsamen.

Sacc hat bei seiner Untersuchung des Mohnsamens (1) auch die Aschenbestandtheile desselben berücksichtigt. Von der Voraussetzung ausgehend, dafs das abgeprefste Oel keine solche Bestandtheile enthalte (was durch keinen directen Versuch bewiesen und wegen des gewöhnlichen Gehaltes der geprefsten Oele an Schleim, Eiweifs u. a. unwahrscheinlich ist), beschränkte er sich auf die Oelkuchen, und theilte, ohne Angabe des Verfahrens bei der Einäscherung und Analyse, die in Tab. F, Nr. 193 enthaltenen Resultate mit. Es lieferten in frischem Zustand die Körner 5,4, der Oelkuchen 8,6 pC., im getrockneten Zustande die Körner 7,0, der Oelkuchen 10,6, letzterer mit Aether erschöpft 13,2 pC. Asche.

Abies pectinata. Tannenholz.

Sacc (2) hat ferner die Asche von *Abies pectinata* analysirt. Das verwendete Holz stammte von mehreren auf

(1) Vergl. S. 704. — (2) In der S. 473 angef. Abhandl.

Kalkboden gewachsenen Bäumen mittlerer Gröſse; die Späne der im Herbst gefällten und im Februar zersägten Bäume wurden sorgfältig vermengt. Sie enthielten im Mittel 38,00 pC. Wasser und 0,554 pC. einer grauweiſsen Asche (Nr. 192 der Tab. F). Nachdem sie mit einem Gemisch gleicher Theile Salzsäure und Wasser digerirt und ausgewaschen waren, hinterlieſsen sie nur 0,071 pC., aber blendend weiſser Asche. Ueber die bei der Analyse befolgte Methode ist Nichts angegeben.

Pflanzenaschen. Abies pectinata. Tannenholz.

A. Müller (1) hat die Asche der Blätter, des Holzes und der Früchte von einem Oelbaum (*Olea europaea*) aus der Nähe von Nizza nebst den Bestandtheilen des zugehörigen Bodens untersucht. Die Einäscherung und Untersuchung der Asche geschah im Allgemeinen nach der Methode von Erdmann, jedoch wurde die Phosphorsäure nach einem eignen Verfahren (vergl. S. 571), ferner Magnesia und Kali, (aus der nach Abscheidung der Phosphorsäure durch Eisen bleibenden Flüssigkeit) durch indirecte Analyse bestimmt. Die so erhaltenen Resultate sind in Nr. 197 bis 199 der Tab. F enthalten.

Oelbaum.

Was die Erde betrifft, so hat A. Müller alle Nachweise über die physikalischen und geognostischen Beziehungen, über den Culturzustand und über die etwaige mechanische Vorbereitung zur Analyse gänzlich übergangen. Die Resultate derselben sind daher ohne alles Interesse.

In der S. 456 (2) erwähnten Abhandlung hat Stein auch die Analyse der Asche der *Wongshyfrüchte* mitgetheilt (Nr. 203 der Tab. F). Die Phosphorsäure ist nach H. Rose's Methode mittelst Quecksilber bestimmt.

Wongshyfrüchte.

Im Herbst 1847 verbrannten in einem Heuschober der gräflich Wenckheim'schen Herrschaft im Banat über 1000 Ctr. Heu. Die Asche blieb in Gestalt eines schlackenartigen Klumpens zürück; eine Analyse desselben von Hubert (3) ergab das Resultat Tab. F Nr. 202.

Heu.

(1) J. pr. Chem. XLVII, 335; Pharm. Centr. 1849, 616. — (2) Auch Dingl. pol. J. CXIV, 136. — (3) J. pr. Chem. XLVI, 212.

Pflanzenaschen. Krappsamen.

J. Schiel (1) erhielt aus Krappsamen von Avignon die Daten Nr. 191 der Tab. F, giebt aber nicht bestimmt an, ob die gefundene Aschenmenge sich auf getrocknete oder frische Substanz bezieht.

Fucus.

Nach Malaguti, Durocher und Sarzeaud (2) ist das Verhältniſs der (in Wasser?) löslichen zu den unlöslichen Bestandtheilen der Asche von

Fucus	canaliculatus	wie	75	zu	25
„	vesiculosus	„	53	„	47
„	serratus	„	41	„	59
„	ceramoïdes	„	35	„	65
„	nodosus	„	62	„	38
Ulva	compressa	„	41	„	59.

Nahrungsmittel. Trinkwasser.

Castelnau (3) hat für die in Paris gebräuchlichen Filtrirmaschinen eine Construction vorgeschlagen, welche den Zweck hat, dem Trinkwasser die Luft wieder zuzuführen, die es während der Filtration verloren hat. — Mozière (4) räth, die Filter mit einer Schichte Thierkohle zu versehen, um dem zum Hausgebrauch bestimmten Wasser den Kalk zu entziehen.

Ueber den Einfluſs des Bleis auf Trinkwasser vgl. S. 629.

Wein.

In einer Abhandlung über den Weinbau von Vergnette-Lamotte, worüber Bussy (5) berichtet, schlägt ersterer Verbesserungen des Klärens der Weine mit Hausenblase vor. Indem er darauf Bezug nimmt, daſs dieses Mittel nur in sofern wirke, als es eine Verbindung mit dem Gerbestoff eingehe, welche die Trübung einhülle und mit zu Boden reiſse, erklärt er die Erfolglosigkeit einer wiederholten Klärung durch Hausenblase daraus, daſs diese bei den spätern Operationen keinen Gerbstoff mehr

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 143. — (2) In der S. 612 angeführten Abhandlung. — (3) Dingl. pol. J. CXII, 462. — (4) J. chim. méd. [3] V, 65; Dingl. pol. J. CXII, 438. — (5) Bull. soc. d'enc. 1848, 645; Monit. industr. 1848, Nr. 1300; Dingl. pol. J. CXI, 147.

vorfinde. Für diesen Fall und überhaupt bei Weinen, welche an Gerbstoff arm sind, wie viele Burgunder, räth er, vorher Gerbstoff zuzusetzen, und empfiehlt für diesen Zweck statt der sonst geeigneten aber theuren Galläpfel und Catechusorten einen heifsen Aufgufs von Traubenkörnern, in deren Samenhäutchen, nach seinen Versuchen, reichlich Gerbstoff enthalten sei.

Vergnette-Lamotte (1) hat ferner die Wirkung des Frostes auf den Wein studirt, welche in Burgund practische Anwendung findet. Man setzt, wenn die Witterung eine Kälte von wenigstens — 6° verspricht, den Wein in Fässern (unter 100 Liter Inhalt) während der Nacht an einer bei Tag beschatteten Stelle der Nordluft aus. Es treten zwei verschiedene Erscheinungen ein. Schon ehe der Wein 0° zeigt, schlägt sich Farbestoff, stickstoffhaltige Substanz und viel Weinstein in Gestalt einer Trübung nieder, welche sich bei der gewöhnlichen Temperatur wieder auflöst; sie ist bei rothen, bei geringen und bei jungen Weinen reichlicher, als bei weifsen, starken und alten. Von dieser Trübung geschieden, soll der Wein erfahrungsmäfsig reiner von Geschmack, feuriger und besonders haltbarer, aber zugleich merklich ärmer an Blume sein. Bei etwa — 6° beginnt eine Krystallisation von glänzenden Eisblättchen, welche allmälig ein zusammenhängendes Gewebe durch das ganze Fafs bilden. Der flüssig gebliebene Theil wird nunmehr, bevor die Temperatur steigt und ohne das Fafs zu erschüttern, abgezogen und in der Kälte ruhig hingestellt; in 4 bis 6 Wochen setzt sich jener Niederschlag ohne weiteres Zuthun vollständig ab, worauf man den Wein zum zweitenmal absticht. — In Betreff des ökonomischen Gesichtspunkts weist Vergnette nach, dafs die Behandlung durch Frost nur bei mittleren, nicht bei schwerern und geringen, Weinen von Vortheil sei.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXV, 353; J. pr. Chem. XLVII, 176; Dingl. pol. J. CXII, 300; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 358.

Wein.

Boussingault (1) stellte über denselben Gegenstand Versuche an, und bestätigte sämmtliche von Vergnette beobachtete Erscheinungen. Mischungen aus Wasser und Alkohol mit 13 bis 15 Vol. pC. des letzteren gefroren gerade so wie Wein, dagegen blieben Gemische mit 20 u. 45 pC. vollkommen flüssig. Die von Vergnette geäufserte Ansicht, die blättrigen Krystalle seien eine bestimmte Verbindung der Elemente des Wassers und des Alkohols, welcher gar nicht im Wein präexistire, hält Boussingault für unbegründet; doch fand auch dieser das entstehende Eis alkoholhaltig. — Auch Bussy (2) widerlegt in seinem Bericht über Vergnette's Untersuchung diese Ansicht aus älteren Beobachtungen von Gay-Lussac, welcher den Alkohol aus dem Wein durch Destillation im Vacuum, sowie durch Zusatz zerfliefslicher Salze vollständig abschied.

Schubert (3) hat Beobachtungen über den Einflufs des Ablagerns auf den Wein angestellt, und zu dem Ende 67 Sorten aus der Umgegend von Würzburg mit dem Fuchs'schen Hallymeter auf ihren Extract- und Weingeistgehalt, mit dem Otto'schen Acetimeter auf ihren Säuregehalt, den er als Weinsäure in Rechnung bringt, und aufserdem auf das spec. Gew. geprüft. Der Alkoholgehalt dieser Weine (von verschiedenen Lagen, Jahrgängen und zum Theil mehr als 100jährigem Alter) schwankte zwischen 10,7 und 5,3 Gew. pC.; der Extractgehalt (zwei Ausnahmefälle abgerechnet, wo er 7,2 und 9,4 pC. ergab) zwischen 4,4 und 1,1 pC.; der Säuregehalt zwischen Quantitäten, welche 1,2 und 0,4 pC. Weinsäure entsprechen. Die gefundenen spec. Gewichte lagen zwischen den Extremen 1,0833 und 0,9762. — Aus diesen seinen eignen Beobachtungen, verglichen mit denen von Fischern, Lüders-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXV, 363; Ann. Ch. Pharm. LXX, 308; J. pr. Chem. XLVII, 181; Dingl. pol. J. CXII, 306; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 359. — (2) Aus Moniteur industr. 1848, Nr. 1297 in Dingl. pol. J. CXI, 229. — (3) In der S. 290 angeführten Abhandlung.

Wein.

dorff, Fresenius, Liebig und Geiger, glaubt Schubert schliefsen zu müssen : 1) dafs der Alkoholgehalt nur während der Periode der Nachgährung, also etwa im ersten Jahre, zunehme, aber beim weiteren Lagern nicht mehr, weil (seiner Annahme zufolge) das Fafsholz anfangs vorzugsweise den Alkohol, nachher aber den auf eine gewisse Stärke reducirten Wein unverändert durchlasse; 2) dafs die Lagerung besonders die Entwicklung und Concentration des Oenanthäthers begünstige, und 3) die Abscheidung der Hefe bewirke; 4) dafs die Lagerung, in Folge der Verdunstung der Flüssigkeit und Ausscheidung des Weinsteins, die Säure vermindere. Insoweit Schubert darunter eine relative Verminderung der Säure des Weins versteht, ist er schuldig geblieben, diesen Satz mit den Gesetzen der Krystallisation und mit der Erfahrung in Einklang zu bringen. Er schliefst 5) weiter, dafs die gröfsere berauschende Kraft des jungen Weins, oder die Abnahme dieser Kraft durch die Nachgährung, »ohne Zweifel« (welcher indefs durch keine experimentellen Beweise gehoben wird) in der Bildung einer innigeren und zwar chemischen Verbindung des Alkohols mit dem Wasser liege. Zur Bestimmung des Zuckergehaltes hat Schubert mehrere der untersuchten Weine mit Hefe in Nachgährung versetzt, das Gewicht der entwickelten Kohlensäure, aber ohne diese zu trocknen und die von der Hefe gebildete zu berücksichtigen, bestimmt und auf Traubenzucker berechnet. Da es unmöglich ist, auf diese Art brauchbare Resultate zu erhalten, so übergehen wir diese Versuche und die daraus gezogenen Folgerungen.

R. Kersting (1) hat einige Jahrgänge und Lagen Bergsträfser Wein untersucht. Er bestimmte die einzelnen Bestandtheile in 100 Gew.-Th. wie folgt : 1) wasserfreien Weingeist, aus dem spec. Gew. des Destillates; 2) Traubenzucker, nach der Trommer'schen Methode

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 250; Pharm. Centr. 1849, 628.

Wein.

mittelst einer titrirten alkalischen Kupferoxydlösung; 3) Weinsäure, durch Zusatz titrirter Kalilösung bis die Mischung auf Lackmus neutral reagirte (die Zahlen gehen auf Weinsäure im krystallisirten Zustand gedacht); 4) Extractivstoff und Salze, aus dem Trockenrückstand bei 100°, nach Abzug der Säure und des Zuckers; 5) Wassergehalt, als die Ergänzung zu 100; 6) spec. Gew., wie gewöhnlich (Wasser = 10000). Kersting hat nur für wenige der untersuchten Weine die Lage und die Varietät der Trauben angegeben. Er fand in 100 der verschiedenen Sorten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Auerbacher (Riesling) 1846r	10,66	0,22	0,60	1,64	86,88	9924
" " " . . . . . . "	10,44	0,46	0,71	1,27	87,12	9933
(Riesling) . . . . . "	9,97	0,18	0,61	0,93	88,31	9916
. . . . "	10,55	0,23	0,65	1,16	87,41	9918
. . . . 1834r	9,05	0,20	0,69	1,20	88,86	9934
(Riesling) . . . . . "	8,81	0,15	0,67	0,88	89,54	9930
. . . . "	8,22	0,28	0,81	1,29	89,40	9936

Unterscheidung von Trauben- u. Aepfelwein.

Winckler (1) untersuchte den Trauben- und den Aepfelwein auf ihre unterscheidenden Kennzeichen. Für den letzteren findet er, neben Abwesenheit des Weinsteins und der Oenanthsäure, geringerem Weingeist- und höherem Gerbstoffgehalt, besonders die Anwesenheit einer Säure characteristisch, welche er für Milchsäure hält, ungeachtet die Löslichkeitsverhältnisse des Zinkoxyd-, Kalk- und Magnesiasalzes mit dieser Annahme nicht ganz übereinstimmten.

Branntwein aus Vogelbeeren.

Liebig (2) hat beobachtet, dafs der Saft der Beeren von *Sorbus aucuparia* bei gewöhnlicher Temperatur von selbst in geistige Gährung überging, welche regelmäfsig verlief, und dann durch Destillation gegen 4 pC. eines dem Kirschwasser ähnlichen, reinschmeckenden, 50procentigen Branntweins lieferte. Er glaubt, dafs durch Zusatz des Saftes dieser Beeren zur Kartoffelmaische die Bildung des Kartoffelfuselöls verhindert werden könne.

(1) Jahrb. pr. Pharm. XIX, 385; Pharm. Centr. 1850, 433. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXI, 120; Pharm. Centr. 1849, 780.

Milch.

J. Reiset (1) hat in einer Reihe von Versuchen die bereits von Parmentier und Deyeux, von Quevenne und Donné, sowie von Péligot beobachtete Thatsache verfolgt, dafs die Milch zu Anfang des Melkens eine andere Zusammensetzung hat, als die zuletzt aus dem Euter kommende. Zu den Versuchen dienten zwei Kühe, welche den Tag auf der Weide, die Nacht ohne weitere Fütterung im Stall zubrachten. Bei jedem Melken wurde die Milch fractionirt, und unmittelbar aus dem Euter im Wasserbad zur Trockne gebracht. Es zeigte sich, wenn man von zwei zu zwei Stunden oder öfter molk, kein merklicher Unterschied. Wenn dagegen die Milch 4 Stunden oder länger im Euter verweilt hatte, so betrugen die festen Bestandtheile in der letzten Portion stets und oft bedeutend mehr, als die in der zuerst gemolkenen Portion. Nach einem Zwischenraum von je 12 Stunden verhielt sich der trockne Rückstand der zuerst und der zuletzt gemolkenen Portion wie 100 zu 50 bis 60; nach je 5 bis 6 Stunden wie 100 zu 56 bis 81. Die Analyse der festen Bestandtheile bewies, dafs der Aschen- und Stickstoffgehalt in beiden Portionen so gut wie constant ist, die beobachteten Unterschiede also ausschliefslich in den Schwankungen des Buttergehalts beruhen. Dieser verhielt sich in den letzten Portionen und in den ersten wie 100 zu 27 bis 11, je nachdem nach je 5 Stunden oder öfter gemolken wurde. — Will man diese Erscheinung aus der Lage des Kuheuters erklären, welche eine Ansammlung des Rahms nach oben begünstigt, so widersprechen dem die von Reiset mit Frauenmilch angestellten Versuche, welche Verschiedenheiten in demselben Sinn, obwohl in weit engeren Grenzen, zeigen. — Bei dieser Gelegenheit machte Reiset die Beobachtung, dafs die Kuhmilch unmittelbar nach eingenommenem Futter stets

(1) Ann. ch. phys. [3] XXV, 82; Ann. Ch. Pharm. LXXI, 231; J. pr. Chem. XLVI, 500; im Ausz. Dingl. pol. J. CXI, 390; Pharm. Centr. 1850, 88; Froriep's Notizen aus d. Natur- u. Heilk. 1849, Nr. 197.

Milch. am reichsten ist, und dann an Gehalt abnimmt. Er controllirte zugleich die Angaben des Donné'schen Lactoscops, welche nicht zu Gunsten der Genauigkeit desselben ausfielen. — Um die wichtigen Folgen seiner Beobachtung für die Praxis darzulegen, führt Reiset an, dafs die untersuchte Milch im Ganzen 4,5 pC. käufliche Butter gegeben hat, während bei fractionirtem Melken aus den letzten Antheilen 6,6 bis 8,4 pC. hätten erhalten werden können.

Lignac (1) hat ein Verfahren bekannt gemacht, die Milch zu conserviren und für weiten Transport geeignet zu machen. Er dampft die Milch, mit 75 Grm. Zucker auf je 1 Liter, im Wasserbad auf ⅕ des Volums ein, und verlöthet die eingedampfte Masse in Blechbüchsen. Für den Gebrauch wird die Masse mit dem 4fachen Gewicht Wasser zum Kochen erhitzt. — Nach Payen (2) soll so conservirte Milch von frisch abgekochter und gezuckerter, in Thee, Kaffee u. dergl., kaum zu unterscheiden sein.

F. Louis (3) hat in England ein Patent auf zwei Methoden zu gleichem Zweck genommen. Die eine ist im Wesentlichen die vorstehende, nur dafs die Milch stärker abgedampft und zu einer festen Masse eingetrocknet wird. Nach der zweiten Methode wird die Milch mit Säure zum Gerinnen gebracht, der Quark ausgewaschen, abgeprefst, und unter Zusatz von sehr wenig zweifach-kohlens. Natron mit den zur Trockne verdampften Molken gemischt und zusammengeschmolzen.

Bethel (4) will die Milch dadurch conserviren, dafs er sie abkocht und mittelst einer Druckpumpe mit Kohlensäure imprägnirt.

Ueber die Prüfung der Milch auf Milchzucker vergl. S. 127 und 605 f.

(1) Compt. rend. XXIX, 144; Instit. 1849, 249; J. pharm. [3] XVI, 214; Dingl. pol. J. CXIII, 454; die Beschreibung seines in England patentirten Apparates Dingl. pol. J. CVIII, 363. — (2) Compt. rend. XXIX, 495; Monit. industr. 1849, Nr. 1397; Dingl. pol. J. CXV, 71. — (3) Chem. Gaz. 1849, 48; Pharm. Centr. 1849, 204. — (4) Chem. Gaz. 1849, 326.

Waizen und Kleie desselben.

E. Péligot (1) hat Analysen des Waizens auf seine näheren Bestandtheile ausgeführt; die einzelnen Bestimmungen erstrecken sich (aufser wo ausdrücklich das Gegentheil angeführt ist) auf sämmtliche 14 untersuchten Proben, welche den verschiedensten Ländern angehören.

Der Wassergehalt betrug im Minimum 13,2, im Maximum 15,2 und im Mittel 14,1 pC., ist also sehr constant. Die anorganischen Salze schwankten (bei 7 Proben) von 1,4 bis 1,9 pC. und betrugen im Mittel 1,7 pC. — Cellulose nennt Péligot, was nach 24stündiger Digestion mit Schwefelsäure (mit 6 Aeq. Wasser) bei 100°, Auswaschen mit Wasser, Kalilösung, Alkohol und Aether, und Trocknen des Ungelösten zurückbleibt. Dieses soll unter dem Mikroscop unveränderte Zellenstructur besitzen; es betrug (bei 5 Proben) 1,4 bis 2,3, im Mittel 1,46 pC. — Wasserfreier Aether entzog dem vollständig ausgetrockneten Waizen 1,0 bis 1,9, im Mittel 1,3 fettige Materie. Péligot will einen auffallenden Einflufs dieses Fettes auf die Darstellung des Klebers (durch Auswaschen des Teigs) beobachtet haben; der entfettete Waizen bilde nämlich bei dieser Operation eine Emulsion, worin die Klebertheile keinen Zusammenhang gewinnen; ein zu grofser Gehalt des Mehls an Fett hindere gleichfalls die Bildung von zusammenhängendem Kleber und somit von schönem Teig; das Abbeuteln der Kleie habe nicht nur die Abscheidung von Cellulose, sondern auch der überschüssigen Fettsubstanz zum Zweck. — Der Gehalt an Kleber (in Wasser unlöslichen Albuminoïden) ist aus dem Stickstoffgehalt berechnet, und mit dem unmittelbar durch Auskneten ermittelten übereinstimmend gefunden worden. Er zeigte gröfsere Schwankungen als die andern Bestandtheile, nämlich von 8,1 bis 19,8 pC. (Mittel 12,5 pC.). — In dem zur Trockne verdampften wässrigen Auszug bestimmte Péligot den Stickstoff, brachte das daraus be-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIX, 5; J. chim. méd. [3] V, 361; Compt. rend. XXVIII, 182; Instit. 1849, 42; Dingl. pol. J. CXI, 446.

Waizen und Kleie desselben. rechnete Eiweifs (1,4 bis 2,4, im Mittel 1,7 pC.) in Abzug und den Rest, worin er keinen Zucker nachzuweisen vermochte, als Dextrin in Rechnung; dieser betrug 5,9 bis 10,5, im Mittel 7,25 pC. — Nachdem Péligot die Bestimmung des Stärkmehlgehaltes in dem mit Wasser und Aether erschöpften Waizen theils mit verdünnter Schwefelsäure, theils mit Diastase, aber ohne befriedigenden Erfolg, versucht hatte, zog er es vor, denselben aus dem Verlust an 100 zu berechnen. Dies setzt das Gewicht aller übrigen Bestandtheile als bekannt voraus, das er jedoch nur in 3 Fällen ermittelte, wo der Stärkmehlgehalt sich zu 57,9, 54,4 und 59,7 pC. ergab. In den übrigen Fällen ist theils die Cellulose, theils die Asche, theils beide unbestimmt geblieben, wodurch für den Stärkmehlgehalt höhere Zahlen, bis zu 66,7 pC., erhalten wurden. — Aus der Kleie erhielt Péligot (bei 4 Proben) 7,0 bis 9,3, im Mittel 8,0 pC. Cellulose.

Auch E. Millon (1) suchte den Betrag der Cellulose im Waizen mit besondrer Rücksicht auf die Abscheidung der Kleie festzustellen. Während Boussingault die Cellulose im Waizen zu 7,5 pC. angiebt, findet Millon, in Uebereinstimmung mit Péligot, dafür nur zwischen 1,25 und 2,38 pC. — Aus der Kleie gelang es Millon beträchtliche Mengen von Kleberstoffen mit Essigsäure und Alkohol auszuziehen; in 100 Th. fand er : Stärkmehl, Dextrin und Zucker 50,0, Zucker 1,0, Kleber 14,9, Fett 3,6, Cellulose 9,7, Salze 5,7, Wasser 13,9, die fehlenden 1,2 pC. sind nach ihm incrustirende, harzartige und riechende Substanzen. In einem früher bekannt gewordnen Auszug (2) seiner Untersuchung hatte er 53,0 pC. Stärkmehl, Dextrin und Zucker und 0,5 pC. Salze, sonst aber dieselben Zahlen angegeben, und die an 100 fehlenden 3,4 pC. als incrusti-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXVI, 5; im Ausz. J. pr. Chem. XLVII, 167. — (2) Compt. rend. XXVIII, 37; Instit. 1849, 28; Dingl. pol. J. CXI, 386; Pharm. Centr. 1849, 201.

rende und riechende Substanz betrachtet; in einer hierauf bald folgenden Berichtigung (1) hatte er 5,0 pC. für die Salze angegeben.

Waizen und Kleie desselben.

Millon glaubt, dafs durch die Abscheidung der Kleie (was schon Fürstenberg zeigte) der Nahrungswerth des Waizens weit mehr verringert, als durch die Entfernung der Cellulose vermehrt werde, dafs es mithin eine Anforderung der Oekonomie sei, die Beutelung ganz und gar zu unterdrücken. Er vertheidigt diese (von Péligot (2) nicht getheilte) Ansicht, aber ohne neue wissenschaftliche Gründe.

Prüfung des Getraidemehls.

Le Canu (3) hat Methoden angegeben, um Fälschungen des Getraidemehls aufzufinden. — Die Nachweisung von Kartoffelstärke beruht auf dem Schlämmverfahren von Boland und der Beobachtung Payen's, dafs sich Getraide- und Kartoffelstärke gegen Kalilösung ungleich verhalten. Man soll die, nach dem Auswaschen des Klebers aus dem Taig des verdächtigen Mehls gewonnene, milchige Flüssigkeit durch ein Seidensieb in ein spitz-kegelförmiges Glas giefsen und einige Zeit stehen lassen. Die Kartoffelstärke fällt zuerst und concentrirt sich so in der Spitze, welche man von dem Wasser und den oberen Schichten trennt, auf ein Uhrglas bringt, mit 30 Th. Kalilösung von 1,75 pC. übergiefst und unter dem Mikroscop beobachtet. Die Kartoffelstärkekörner quellen aufs 6fache ihres Volums auf und bilden eine Gallerte, während die Waizenstärke unverändert bleibt.

Der Weg, den Le Canu vorschlägt, um Zusätze von Hülsenfrüchtenmehl nachzuweisen, ist keine bestimmt ausgebildete Probe, sondern nur eine qualitativ-chemische Analyse auf Legumin, verbunden mit einer mikroscopischen Untersuchung auf die sehr unbestimmten Kennzeichen der Stärke und des Zellgewebes der Hülsenfrüchte.

(1) Compt. rend. XXVIII, 264; Dingl. pol. J. CXII, 142. — (2) Vergl. S. 697. — (3) J. pharm. [3] XV, 241; Dingl. pol. J. CXIII, 55.

Cichorienkaffee.

A. Chevallier (1) benutzt die Eigenschaft der Samen von Getraide und Hülsenfrüchten, des Brodes und der Eicheln, durch ihren Stärkegehalt Jod zu bläuen, um betrügerische Zusätze dieser Stoffe im Cichorienkaffee zu entdecken; ebenso die Eigenschaft des Absudes der Eicheln und Hülsenfrüchte, von schwefels. Eisenoxyd schwarz gefällt zu werden.

Zuckersiederei.

Schon im J. 1810 empfahl Proust die Anwendung des schwefligs. Kalks gegen die rasch eintretende Gährung des Zuckerrohrsaftes; 1829 nahm Dubrunfaut ein Patent auf die Schwefelung des Runkelrübensaftes vor der Läuterung mit schwefliger Säure oder ihren sauren Salzen; 1838 nahm Stolle ein solches auf Entbehrlichmachung der Knochenkohle durch Anwendung von zweifach-schwefligs. Kalk in der Zuckerfabrikation, wobei jedoch die übliche Läuterung mit Kalkhydrat vorausgehen soll. — Neuerdings hat Melsens (2) diesen Gegenstand wieder aufgegriffen. Er ging dabei von der Ansicht aus, dafs der grofse Verlust bei der Zuckerfabrikation nur durch einen Körper zu heben sei, welcher die Umwandlung der eiweifsartigen Stoffe des Saftes in Ferment, und somit die Gährung des Saftes selbst, verhindert. Unter den in diesem Sinn möglichen Mitteln scheint ihm nun der zweifach-schwefligs. Kalk am meisten geeignet. Er stellte deshalb eine Reihe von Versuchen über dessen Anwendbarkeit im Sinne der Praxis aus den von ihr gebotenen Gesichtspunkten an. Die Vorschläge, welche Melsens daran knüpft, hat Dumas (und darauf hin der Minister Lanjuinais) in einer Weise bevorwortet, welche eine radicale Umgestaltung der bestehenden Fabrikation und eine folgenschwere Vermehrung der Ausbeute erwarten liefs, und defshalb bis zum

(1) J. pharm. [3] XVI, 50; Pharm. Centr. 1849, 524; J. chim. méd. 1849, 276; Dingl. pol. J. CXII, 387. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 273; Rev. scientif. industr. XXXVI, 276; J. pr. Chem. XLIX, 76; Dingl. pol. J. CXIV, 375. 411; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 797; Ann. Ch. Pharm. LXXII, 101.

Zuckersiederei.

Bekanntwerden der eigentlichen Resultate ein ganz ungewöhnliches Aufsehen erregte. — Melsens fand im Wesentlichen Folgendes.

Der zweifach-schwefligs. Kalk verändert bei Luftzutritt den Rohrzucker kaum oder gar nicht, wenn man nicht mehr davon anwendet, als etwa nöthig, um die Fermentbildung zu hindern; er verändert ihn jedoch bei Ueberschufs, besonders im Sieden. Die dabei entstehende Schwefelsäure ist unschädlich, weil sie sogleich vom Kalk gebunden wird. Bei 100° scheidet der zweifach-schwefligs. Kalk Eiweifs und Käsestoff aus Eigelb, Milch, Blut, fast vollständig ab; ist in diesen Flüssigkeiten zugleich Zucker aufgelöst, so lassen sich davon aus dem Filtrat gegen 93 pC. unverändert wieder gewinnen. Der zweifach-schwefligs. Kalk wirkt also nicht allein gährungswidrig, sondern auch als kräftiges Läuterungsmittel. — Die in den Rüben und dem Zuckerrohr präexistirenden Farbstoffe werden durch dieses Salz maskirt, aber nicht ganz beseitigt; es widersetzt sich dagegen der Färbung der Säfte dieser Pflanzen durch die Luft vollkommen und bleibend. Was die Art der Anwendung betrifft, so fand Melsens, dafs der Saft von zerriebenem, sogleich mit 1 pC. einer Lösung des Kalksalzes von 10° Baumé versetztem Zuckerrohr, durch Kochen geläutert und filtrirt, mittelst der langsamen Krystallisation grofse feste Krystalle von Kandisfarbe mit nur Spuren von umgesetztem Zucker liefert. Zuckerrohre verschiedener Art und Reife, selbst abgeprefste, mit einer schwachen Lösung jenes Salzes ausgewaschene, verhielten sich gleich. Melsens glaubt, dafs man, bei Anwendung seines Mittels von der Gefahr der eintretenden Gährung nicht mehr bedrängt, die Pfannenfeuerung durch eine Art Sonnengradirung ersetzen könne. — Bei den Runkelrüben fand er viel gröfsere Schwierigkeiten, besonders weil die übeln Folgen ihres beträchtlichen Gehalts an Salzen durch seine Mittel nicht zu heben sind. Dagegen scheint ihm ein Zusatz desselben zum gepressten Mark die Möglichkeit einer völligen Erschöpfung durch

Zucker-fabrikation.

systematisches Auswaschen in sichere Aussicht zu stellen; er räth, den erschöpften Rückstand, zur Wiederherstellung seines Nahrungswerthes, vor dem Verfüttern mit Melasse zu versetzen und so die Salze der letzteren durch den Dünger dem Boden zurückzugeben. Melsens zweifelt nicht, dafs es durch Zusatz des zweifach-schwefligs. Kalks zum Rübenbrei und Auswaschen damit gelingen werde, die entstehende Melasse so zu verringern, dafs wahrscheinlich nur $\frac{1}{10}$ des krystallisirbaren Zuckers in der Fabrikation verloren, jedenfalls 8 pC. der Rüben an „*bonne quatrième*“ gewonnen werden. Er glaubt endlich, dafs durch die Eigenschaft des zweifach-schwefligs. Kalks als Läuterungsmittel die Anwendung der Knochenkohle (aufser für die weifseste Sorte) wegfallen könne (bekanntlich ist der Preis des Zuckers am meisten durch die Knochenkohle bedingt). Bei mehreren Versuchen lieferte nach seiner Methode behandelter Rübenbrei, durch langsame Verdunstung, eine feuchte Krystallmasse, welche mit dem Polarisationsapparat geprüft dieselbe Menge Rohrzucker ergab, die dieses Instrument in dem Saft anzeigte. Dies blieb sich gleich bei Rüben, verschieden an Alter, Farbe, Reife und Gesundheit, aber niemals waren die Producte so schön, als die von Zuckerrohr. Sämmtliche Erfahrungen von Melsens sind im Laboratorium, d. h. bei Versuchen im kleinen Mafsstab gemacht. Er will desswegen den Fabrikanten durch keinen speciell vorgezeichneten Plan vorgreifen, und spricht sich nur dafür bestimmt aus, dafs der Zusatz von zweifach-schwefligs. Kalk allen andern Operationen mit dem Rübenbrei vorausgehen müsse, und dafs die Nachtheile des seit lange verworfenen Verfahrens der s. g. langsamen Krystallisation durch diesen Zusatz verschwinden und man also von seinen Vorzügen wieder Gebrauch machen könne. Die in Aussicht gestellte Wohlfeilheit und Vereinfachungen verlieren jedoch durch zwei Umstände, welche Melsens keineswegs verkennt, merklich an ihrem Werth. Erstlich behält der fertige Zucker einen schwefligen Geschmack, welcher

Zuckersiederei.

nur durch starkes Decken (wobei 10 pC. abgehen), durch längeres Aussetzen des zerstofsenen Brodes an die Luft oder in einer ammoniakalischen Atmosphäre (wo der Geruch vanillenartig werde) entfernt werden kann. Zweitens fragt es sich, ob das Mark mit schwefligs. Kalk behandelter Rüben noch verfütterbar ist; nach der von Melsens mitgetheilten Erfahrung der Gebr. Claes zu Lembecq, welche mit schwefliger Säure arbeiten, scheint dies der Fall zu sein.

Stolle hat die Priorität des Melsens'schen Verfahrens in einer besondern Druckschrift reclamirt (vergl. darüber Dingl. pol. J. CXIV, 158). — Payen (1) bestätigt zwar, dafs die krystallisirten Producte und selbst die Melasse nach dem Verfahren von Melsens beinahe farblos erhalten werden, hebt aber hervor, dafs diese Farblosigkeit keineswegs für Reinheit zu nehmen sei. Er fand nämlich, dafs die Krystalle klebrige, stickstoffhaltige Körper und eine Substanz enthielten, die sich unter dem Einflufs der Luft und von Spuren Ammoniak erst rosen-, dann weinroth färbten. In 1000 Theilen Runkelrübensaft seien 50 Th. fremde Stoffe zu entfernen; bei der Anwendung von Kalk und Knochenkohle bleiben davon höchstens 20, bei dem Melsens'schen Verfahren (nach Payen's eigenen, nicht näher angegebenen Versuchen) 45 Th. zurück. Es scheint daher sehr gerathen, die Knochenkohle und vielleicht auch die Läuterung mit Kalk beizubehalten, wie Payen meint, wenn auch der Nutzen des Melsens'schen Mittels als Verhinderungsmittel der Gährung nicht bestritten werden kann.

Lüdersdorff (2) glaubt, dafs jede Säure der schwefligen Säure und deren sauren Salzen für die Behandlung des Rübensaftes vorzuziehen sei, wenn sie sich später leichter abscheiden lasse, als diese. Da nach seiner Ansicht im Rübensaft Stoffe sind, welche nur durch Säuren, andere, welche nur durch ein Alkali abgeschieden werden können, so

(1) Monit. industr. 1850, 1415; Dingl. pol. J. CXV, 212. — (2) Dingl. pol. J. CXIV, 145.

Zuckersiederei.

schlägt er vor, den Saft erst mit Schwefelsäure zu versetzen, die milchartige Trübung durch Decanthiren abzuscheiden (was selbst mit Hülfe eines Zusatzes von plastischem Thon, den er empfiehlt, erst in 12 Stunden thunlich ist), und nachher mit Kalk zu läutern. Wie man sieht, ist dieses Verfahren von dem Achard'schen und Kodweifs'schen nicht wesentlich verschieden.

Scoffren (1) giebt an, dafs das im Jahresber. für 1847 und 1848, S. 1106, erwähnte Läuterungsverfahren, nach einer mehr als 12monatlichen Erfahrung im Grofsen, nicht nur Ersparnifs an Zeit und Arbeit gewähre, sondern auch die Raffinirung des unreinsten Rohstoffs möglich und die Anwendung der Knochenkohle entbehrlich mache.

Ueber Saccharimetrie vergl. S. 122 und 603.

Kartoffelfäule.

Lelieur (2) will die Ursache der Kartoffelfäule in der Abschwächung und Erschöpfung der Knollen durch Treiben der vielen Keime während der Aufbewahrung gefunden haben. Hinsichtlich seines Verfahrens, eine kräftige Generation dieses Gewächses zu erzeugen, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Ueber Kartoffelkrankheit vergl. auch S. 685.

Mohnsamen.

Sacc (3) hat eine ausführliche Analyse der Samen des weifsen Mohns (*Pavot blanc, var. à yeux ouverts*) von einem braunen, thonigen Kalkboden, 90 Mètres über dem Spiegel des Genfersees, mitgetheilt. Die Körner waren sehr rein, sehr weifs und von einer wohlgerathenen Ernte des Jahres 1838. Die Untersuchung zerfällt in die Bestimmung der näheren organischen Bestandtheile, in die Elementaranalyse der Körner und in die Analyse der Asche derselben. — Weil die Körner ihrer Zähigkeit wegen nicht feingepulvert werden konnten, fand Sacc es geeigneter, zuerst das Oel abzupressen; dies geschah mit 24 Kilogr. in

(1) Chem. Gaz. 1849, 403; Instit. 1849, 316. — (2) Compt. rend. XXVIII, 263; Dingl. pol. J. CXII, 386. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 473; J. pr. Chem. XLIX, 296; Pharm. Centr. 1850, 91.

Mohnsamen.

einer Keilpresse, das erstemal kalt, das zweitemal mit Wasser von 30°. Er erhielt so 43,75 pC. Oel, 53,22 Oelkuchen, und 3,03 Wasser als Verlust. 100 so erhaltner Oelkuchen gaben nach dem Trocknen bei 100° in einem Strom von Kohlensäure (um die Oxydirung des noch darin enthaltenen Oels zu vermeiden) 84,0 trockne Substanz; es verflüchtigte sich hierbei mit dem Wasser eine unbestimmbare Menge einer unangenehm - fade riechenden Substanz. Bei dem Ausziehen mit Aether liefs der getrocknete Oelkuchen 76,24 pC. Rückstand; aus dem ätherischen Auszug wurden 17,31 Fett erhalten; das Fehlende, 6,45 pC. des trocknen Oelkuchens, betrachtet Sacc als flüchtiges Oel, ohne zu erklären, wie dies in dem bei 100° getrockneten Oelkuchen noch enthalten sein könne. In dem ätherischen Auszug suchte Sacc vergebens nach den im Opium enthaltnen organischen Basen. Der Rückstand von der Behandlung des Oelkuchens mit Aether enthält nach Sacc eine den Bassorin ähnliche Pektinverbindung, Holzfaser, Caseïn und Albumin. Er versuchte eine Bestimmung derselben, indem er aus Oelkuchen, wie er bei dem Auspressen der Samen erhalten war, durch Digestion mit schwach-schwefelsäurehaltigem Wasser die Pektinverbindung, aus dem Rückstand durch eine schwache Lösung von Natron das Fett und die Proteïnverbindungen auszog, und den Rückstand als Holzfaser in Rechnung nahm. Der Mohnsamen enthalte, abgesehen von der hygroscopischen Feuchtigkeit, welche 3,03 pC. betragen habe (Sacc gedenkt hier nicht des in dem Oelkuchen zurückgebliebenen Wassers), 45,1166 direct bestimmtes fettes Oel, 9,4979 durch Aether ausgezogenes fettes Oel und färbende und riechende Substanz, 3,5450 flüchtige Substanz, 23,2636 Pektinverbindungen, 12,6448 Proteïnverbindungen, 5,9321 Holzfaser. Trotz der von Sacc berechneten vier Decimalstellen können diese Bestimmungen natürlich nur approximative sein.

Sacc bestimmte ferner die Elementarzusammensetzung der Samen, des Oelkuchens und des Oels; er trocknete

Mohnsamen. diese Substanzen bei 100° in einem Strom von Kohlensäure. Die Samen gaben hierbei 6,86 pC. Wasser ab, wozu 14tägiges Trocknen nothwendig war. Durch Verbrennung der getrockneten Substanz mit chroms. Bleioxyd, Bestimmung des Stickstoffs nach Will's und Varrentrapp's Methode und Ermittlung des Aschengehalts erhielt er für die Samen (I), für den Oelkuchen (II), für denselben nach der Erschöpfung mit Aether (III) und für das bei Abschlufs der Luft filtrirte Oel (IV) folgende Resultate :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff . .	62,23	47,74	42,27	76,63
Wasserstoff . .	9,20	6,76	6,04	11,63
Stickstoff . . .	3,59	5,97	7,64	—
Sauerstoff und Verlust .	17,97	28,94	30,85	11,74
Asche . . .	7,00	10,59	13,20	—

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Asche des Mohnsamens vergl. S. 688.

Er hat aus der Bestimmung der näheren Bestandtheile und ihrer Elementarzusammensetzung die Elementarzusammensetzung des Samens und des Oelkuchens abzuleiten gesucht, und das Resultat dieser Rechnung mit I, II und III verglichen. Er vergifst aber dabei, dafs seine Bestimmung der näheren Bestandtheile keine genügende Rechenschaft über einen Ausfall von mehr als 3 pC. giebt, welche er vermuthungsweise als einen flüchtigen Riechstoff annimmt, dafs die übrigen Stoffe nicht in reinem Zustand gewogen wurden, dafs ihnen Theile der Asche der Körner anhingen, kurz, dafs ihm zu einer solchen Rechnung die feste Grundlage fehlt. Nichts kann daher weniger befremden, als dafs sich zwischen dem Versuch und der Berechnung grofse Abweichungen, um mehrere Procente der einzelnen Elemente, ergeben. So ist u. a. der gefundene Stickstoffgehalt der Samen 3,59, der berechnete nur 1,72 pC.; er ist ebenso abweichend bei dem Oelkuchen. Sacc sieht in diesen Differenzen eine

Bestätigung der Ansicht, daſs der Mohnsamen den Stickstoff nicht nur in Form von Proteïnverbindungen, sondern auch von Ammoniak- oder Amidverbindungen enthalte, und findet einen weiteren Beweis hierfür darin, daſs der Mohnsamen bei dem Zerreiben mit Aetznatron Ammoniak entwickle.

Oelkuchen als Viehfutter.

Einer bei allen Landwirthen anerkannten Erfahrung zufolge ist der Werth der Oelkuchen von einer und derselben Art Oelsamen als Viehfutter ein auffallend schwankender. Th. Way (1) hat daher Veranlassung genommen, eine Reihe von chemischen Analysen über die Frage anzustellen, ob diese Verschiedenheit des Werthes einen chemischen Grund hat, ob sie auf einem verschiedenen Gehalt an eiweiſsartigen Körpern, ob auf einem verschiedenen Gehalt an Wasser oder sandigen Beimengungen, oder endlich ob sie auf andern Verhältnissen, wie Schwer- oder Leichtverdaulichkeit u. dergl., beruht. Die Untersuchung erstreckt sich auf den Gehalt an Wasser, an Asche, an Albuminoïden und Fett. Als Maſs für die Albuminoïde wurde der (nach Will und Varrentrapp bestimmte) Stickstoffgehalt angesehen; das Fett ist durch Ausziehen mit Aether bestimmt worden. In den 33 Proben verschiedener Leinölkuchen (Tab. M, Nr. 1 bis 33 incl.) steigt der Betrag der Albuminoïde von weniger als 25 pC. bis über 36 pC.; bei 21 Proben ist er zwischen 28,3 und 31,5. Der Betrag dieser Bestandtheile richtet sich nicht, wie allerdings bei dem Oel, nach dem Ursprung des Products. Geht man auf den Leinsamen (Nr. 34 bis 40 incl. Tab. M) selbst zurück, so zeigen sich Verschiedenheiten im Stickstoffgehalt, welche vollkommen denen in den Oelkuchen entsprechen. Es ergab sich ferner, daſs die herrschende Ansicht von betrügerischen Zusätzen von Sand u. dergl. nicht gegründet ist. Oelkuchen von Raps (Nr. 41 und 42 der Tab. M) erscheint reicher an Stickstoff, was jedoch nicht von einem gröſseren Reichthum des Rapssamens (Nr. 43 der Tab. M) an solchem herrührt.

(1) Journal of the Royal Agricult. Soc. of England, X, part 2.

Verschiedene Viehfutter u. Nahrungsmittel.

Aehnliche Bestimmungen wie die obigen sind unter der Leitung Way's von Ward und Eggar mit Erbsen (Nr. 44 bis 49 incl.) und Bohnen (Nr. 50 bis 55 incl. der Tab. M) vorgenommen worden. Sie bestätigen aufs Neue die nahe Uebereinstimmung der Mischungsverhältnisse beider Samen, sowie den hohen Nahrungswerth derselben.

Henneberg (1) bestimmte für verschiedene Futterarten den Wasser- und Stickstoffgehalt (Nr. 56 bis 62 der Tab. M).

Ueber den Stickstoffgehalt von Kohl und Möhren vergl. S. 553, hinsichtlich Ernährung überhaupt S. 527.

Payen (2) veröffentlichte die Resultate seiner Analysen verschiedener Nahrungsmittel und Futterarten in einer Uebersicht, welche wir in Tab. N mittheilen.

Brennstoffe und Beleuchtungsstoffe. Steinkohlen.

L. Playfair und de la Beche (3) haben ihre früheren Versuche über den Werth der Steinkohlen für die Dampfschifffahrt fortgesetzt, und zwar mit denselben Apparaten und nach demselben Verfahren. Die Elementaranalysen Nr. 1 bis 48 der Tab. O sind theilweise von How, theilweise von T. T. Phillips. Die römischen Ziffern der Tab. P entsprechen den gleichnamigen des vorigen Jahresber. S. 1118 f.; nur bedeutet VI nicht (wie im vorigen Jahresber. irrthümlich angegeben wurde) den Abgang durch Reibung, sondern die Menge grober Kohle, die von 100 Kohle nach Abzug dieses Abgangs zurückbleibt. J. A. Phillips (4) prüfte, durch eine Angabe von Vaux über einen Kupfer- und Bleigehalt der Steinkohlen veranlafst, 16 Sorten, ohne auch nur eine Spur eines dieser Metalle aufzufinden.

Braunkohlen.

Die Academie der Wissenschaften in Wien hat eine Untersuchung der Braun- und Steinkohlen Oestreichs

(1) In der S. 527 angeführten Abhandlung. — (2) J. pharm. [3] XVI, 279. — (3) Aus Civil Engineer and Architects Journal, Sept. 1849, S. 269 in Dingl. pol. J. CXIV, 345. — (4) Chem. Soc. Qu. J. II, 1.

 (Tabelle M.)

	Der Tab. E corresp. Nummern.			In der frischen Substanz Stickstoff pC.	Fett pC.	Asche pC.	Wasser pC.
Th. Way		**Leinölkuchen:**					
		Französischer	Nr. 1	4,58	9,77	21,62	6'96
		"	" 2	3,98	7,45	22,66	7,48
		" von Dünkirchen	" 3	4,63	10,12	8,72	7,20
		" von Treport	" 4	4,72	10,16	7,61	7,32
		" von Bordeaux	" 5	4,61	9,99	8,08	8,16
		" von Marseille	" 6	4,59	9,67	8,02	7,50
		" " "	" 7	4,96	8,40	7,25	7,85
		" " "	" 8	5,72	7,89	7,66	8,31
		Amerikanischer	" 9	4,58	13,04	6,49	7,63
		"	" 10	4,10	13,57	7,56	9,51
	145	"	" 11	5,25	10,71	5,76	6,56
	146	"	" 12	4,63	11,49	5,67	7,53
		"	" 13	4,91	7,45	6,04	8,81
		"	" 14	4,85	11,51	7,15	7,06
		" New-Orleans	" 15	4,85	12,11	5,78	6,09
		Englischer	" 16	3,92	16,55	6,18	8,23
		"	" 17	4,23	13,43	6,92	8,66
		"	" 18	4,99	13,88	6,90	8,83
		"	" 19	5,08	13,34	8,04	9,38
		"	" 20	4,90	14,33	7,54	8,10
		"	" 21	4,51	10,05	6,94	9,25
		"	" 22	3,93	16,10	5,45	10,26
		" (aus russischem Samen)	" 23	4,29	11,28	9,63	7,20
		"	" 24	4,62	15,32	6,04	7,51
	147	Russischer	" 25	5,00	11,83	8,67	8,84
	148	"	" 26	5,28	11,89	6,21	8,92
		Deutscher	" 27	4,81	10,62	9,05	7,54
		"	" 28	4,85	8,58	8,54	8,11
		Holländischer	" 29	4,26	10,33	11,11	8,29
		Italiänischer, von Genua	" 30	4,82	12,34	8,37	8,77
		" " "	" 31	5,35	11,32	6,74	9,29
		Sicilianischer	" 32	4,40	6,60	8,53	8,97
		"	" 33	5,04	7,00	7,51	9,96
		Leinsamen:					
		v. Riga	" 34	3,60	34,70	5,25	9,45
		v. Memel	" 35	3,33	36,00	3,56	8,74
		v. schwarzen Meer	" 36	3,31	38,42	5,64	10,12
		Englischer von 1847	" 37	4,60	36,66	2,68	12,33
		" " "	" 38	5,28	32,77	3,30	11,00
		" " "	" 39	4,25	33,50	4,08	10,58
		" " 1848	" 40	4,29	38,11	4,03	8,57
		Rapsölkuchen:					
	144	unbekannt	" 41	5,23	11,63	5,70	7,06
		"	" 42	5,58	10,62	10,41	6,62
		Rapssamen:					
		Zwergraps	" 43	4,21	37,84	3,31	6,44
		Erbsen:					
		Weifse Erbsen	" 44	3,98	—	—	13,60
		daraus auf Thonboden gezogen	" 45	3,57	1,01	—	15,40
		" " Sandboden gezogen	" 46	2,97	—	—	13,60
		Graue Erbsen	" 47	3,08	1,56	—	14,60
		daraus auf Thonboden gezogen	" 48	3,47	1,54	—	16,60
		" " Sandboden gezogen	" 49	3,28	1,04	—	16,40
		Bohnen:					
		Helgoland- oder Tick-Bohnen	" 50	3,57	1,15	—	13,20
		daraus auf Thonboden gezogen	" 51	2,81	1,25	—	14,20
		" Sandboden gezogen	" 52	3,40	1,53	—	15,80
		Mazaganbohnen	" 53	2,36	1,47	—	17,00
		daraus auf Thonboden gezogen	" 54	3,19	—	—	11,00
		" Sandboden gezogen	" 55	3,49	1,71	—	16,50
Henneberg		Kleeheu	" 56	1,87	—	—	15,60
		Waizenspreu	" 57	0,68	—	—	12,90
		Kartoffeln	" 58	0,34	—	—	75,80
		Zuckerrüben	" 59	0,23	—	—	83,00
		Kohlrüben	" 60	0,28	—	—	87,25
		Rothe Turnips	" 61	0,18	—	—	83,90
		Gelbe "	" 62	0,15	—	—	87,60

Nahrungsmittel:	Wasser pC.	Asche der normalen Substanz pC.	Asche der trocknen Substanz pC.	Stickstoffgehalt d. normalen Substanz pC.	Stickstoffgehalt d. trocknen Substanz pC.	Stickstoffgehalt d. aschenfreien Substanz pC.	Fett in der normalen Substanz pC.	Fett in der trocknen Substanz pC.
Ei (im Ganzen?)	74,67	—	5,29	2,18	8,62	9,10	10,43	40,00
Wurzel der Psoralea esculenta	—	1,67	—	0,63	—	—	—	—
Strafsburger Bier (mit 0,04 Alkohol)	—	—	3,93	0,81	—	—	—	—
Ganze Runkelrübe	—	—	6,08	—	1,11	—	—	—
Amerikan. Waizen (importirt 1847)	—	2,62	—	2,26	—	—	—	—
Zwetschen (Fleisch der)	12,99	—	5,21	0,73	6,00	6,30	—	—
Zahme Kastanien	54,21	—	4,04	0,53	1,17	1,21	—	—
Wilde "	48,06	—	3,20	0,50	0,96	0,99	—	—
Brod von Mettray	"	—	—	—	1,67	—	—	—
Igname (aus Indien frisch)	79,64	1,11	5,50	0,29	1,46	1,54	—	—
" " " (unterer Theil)	"	—	9,06	—	2,53	2,77	—	—
Leinsamen	7,11	3,93	4,24	3,09	3,33	3,47	38,00	—
Feigen, käufliche	21,43	—	4,37	0,94	1,21	1,26	—	—
Commisbrod (von der Bäckerei am Quai de Billy)	41,07	—	1,40	1,22	2,07	2,09	—	—
Gewöhnliches Pariser Brod	41,21	—	1,43	1,25	2,13	2,15	—	—
Weifskraut (choux pommés)	89,87	—	10,89	—	2,42	2,72	—	—
Mehl v. amerik. Waizen, (import. 1847)	11,05	—	—	—	2,10	—	1,46	—
" " indischen Igname	15,50	—	3,60	1,00	1,19	1,23	—	—
" " süfsen Pataten von Indien	12,77	—	2,20	0,67	0,76	0,78	—	—
Käse von Brie	53,99	5,63	12,08	2,39	5,14	5,85	24,83	53,29
" " Neufchatel	61,87	4,25	11,17	2,28	5,99	6,07	18,74	49,15
" " Marolles	40,07	5,93	9,91	3,73	6,24	6,92	28,73	47,95
" " Roquefort	26,53	4,45	6,06	5,07	6,91	7,35	32,31	43,99
" " Holland	41,41	6,21	10,61	4,10	7,01	7,84	25,06	42,78
" " Gruyeres	32,05	4,79	7,05	5,40	7,96	8,56	28,40	41,81
" " Chester	30,39	4,78	6,88	5,56	8,00	8,59	25,48	36,61
" " Parmesano	30,31	7,09	10,18	5,48	7,87	8,76	21,68	31,12

Futterarten:	Wasser pC.	Asche in pC. der normalen Substanz	Asche in pC. der trocknen Substanz	Stickstoff pC. der normalen Substanz	Stickstoff pC. der trocknen Substanz	Chlornatrium pC. der Asche	Chlornatrium pC. d. trocknen Substanz
Heu von St. Gilles (Salzboden)	13,00	7,99	9,19	1,49	1,73	32,86	3,02
" " Orange, vom Mai, (kein Salzboden)	13,05	8,44	9,71	1,39	1,19	14,93	1,45
" " " " Juli " "	13,08	8,57	9,86	1,49	1,72	15,82	1,56
" " " " Octob. " "	14,00	8,29	9,65	1,70	1,98	12,74	1,23
Stroh (von einem Salzboden)	11,00	6,09	6,85	—	—	14,59	1,00
" (" gewöhnlichem Boden)	10,00	3,99	4,44	—	—	14,18	0,63

Ursprung der Kohlen :	Ordnungs-nummern	100 Gewichtstheile trockner Brennstoffe enthalten : Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel	Sauerstoff	hinterlassen : Asche	Coak	Spec. Gewicht
Kohlen von Wales :									
Thoma's Merthyr	1	90,12	4,33	1.00	0,85	2,02	1,68	86,53	1,30
Nixon's Merthyr	2	90,27	4,12	0,63	1,20	2,58	1,25	79,11	1,31
Hill's Plymouth Works	3	88,49	4,00	0,46	0,84	3,82	2,39	82,25	1,35
Aberdare & C°'s Merthyr	4	86,28	4,24	1,66	0,91	1,65	3,26	85,83	1,31
Gadly nine feet Seam	5	86,18	4,31	1,09	0,87	2,21	5,34	86,54	1,38
Neath Abbey	6	89,04	5,05	1,07	1,60	—	3,55	61,42	1,31
Gadley Four-feet Seam	7	88,56	4,79	0,88	1,21	—	4,88	88,28	1,32
Llynvi	8	87,18	5,06	0,86	1,33	2,53	3,04	72,94	1,28
Rock Vawr	9	77,98	4,89	0,57	0,96	8,55	7,55	62,50	1,29
Kohlen v. Lancashire									
Balcarres Arley	10	83,54	5,24	0,98	1,05	5,87	3,42	62,89	1,26
Blackley Hurst	11	82,01	5,55	1,68	1,43	5,28	4,05	57,84	1,26
Blackbrook Little Delf	12	82,70	5,55	1,48	1,07	4,89	4,31	58,48	1,26
Rushy Park mine	13	77,76	5,23	1,32	1,01	8,90	5,69	56,66	1,28
Blackbrook Rushy Park	14	81,16	5,99	1,85	1,62	7,20	2,68	58,10	1,27
Johnson & Wirthingtons Rushy Park	15	79,50	5,15	1,21	2,71	9,24	2,19	57,52	1,28
Laffak Rushy Park	16	80,47	5,72	1,27	1,39	8,33	2,82	56,26	1,35
Balcarres Haigh Yard	17	82,26	5,47	1,25	1,48	5,64	3,90	66,09	1,28
Wigan, Cannelcoal	18	79,23	6,08	1,18	1,43	7,24	4,84	60,33	1,23
Balcarres Lindsay	19	83,90	5,66	1,40	1,51	5,53	2,00	57,85	1,26
Balcarres Fife feet	20	71,21	5,03	0,77	2,09	8,69	9,21	55,90	1,26
Johnson & Wirthington's Sir John	21	72,86	4,98	1,07	1,54	8,15	11,40	56,15	1,31
Kohlen v. Newcastle									
Andrew's House Tanfid	22	85,58	5,31	1,26	1,32	4,39	2,14	65,13	1,26
Newcastle, Hartley	23	81,81	5,50	1,28	1,69	2,58	7,14	64,61	1,29
Hedley's „	24	80,26	5,28	1,16	1,78	2,40	9,12	72,31	1,31
Bate's West „	25	80,61	5,26	1,52	1,85	6,51	4,25	—	2,25
Buddle's „ „	26	80,75	5,04	1,46	1,04	7,86	3,85	—	1,23
Hastings „	27	82,24	5,42	1,61	1,35	6,44	2,94	35,60?	1,25
Carr's „	28	79,83	5,11	1,17	0,82	7,86	5,21	60,63	1,25
Davison's West Hartley	29	83,26	5,31	1,72	1,38	2,50	5,84	59,49	1,25
North Percy „	30	80,03	5,08	0,98	0,78	9,91	3,22	57,18	1,25
Haswell Coal Compagny's Steamboat Wallsend	31	83,71	5,30	1,06	1,21	2,79	5,93	61,38	1,27
Durwentwater's Hartley	32	78,01	4,74	1,84	1,37	10,31	3,73	54,83	1,26
Original „	33	81,18	5,56	0,72	1,44	8,03	3,07	58,22	1,25
Cowpen & Sidney, „	34	82,20	5,10	1,69	0,71	7,97	2,33	58,59	1,26
Schottische Kohlen									
Wellewood	35	81,36	6,28	1,53	1,57	6,37	2,89	59,15	1,27
Egliuton	36	80,08	6,50	1,55	1,38	8,05	2,44	54,94	1,25
Staveley	37	79,85	4,84	1,28	0,72	1,96	2,40	57,86	1,27
Ausländische Kohlen									
Conception Bay, Chili	38	70,55	5,76	0,95	1,98	13,24	7,52	43,63	1,29
Sidney, Neu-Süd-Wales	39	82,39	5,32	1,23	0,70	8,32	2,04	—	—
Port Famine	40	64,18	5,33	0,50	1,03	22,75	6,21	—	—
Chirique	41	38,98	4,01	0,58	6.14	13,38	36,91	—	—
Laredo Bay	42	58,67	5,52	0,71	1,14	17,33	16,63	—	—
Landy Bay, 1., Patagonien	43	62,25	5,05	0,68	1,13	17,54	13,40	—	—
„ „ 2., „	44	59,63	5,68	0,64	0,96	17,45	15,64	—	—
Talcahnano Bay	45	70,71	6,44	1,08	0,94	13,95	6,92	—	—
Vancouver's Island	46	66,93	5,32	1,02	2,20	8,70	15,83	—	—
Colcurra Bay, Chili	47	78,30	5,50	1,09	1,06	8,37	5,68	—	—
Künstlicher Brennstoff, Lyon's	48	86,36	4,56	1,06	1,29	2,07	4,66	—	1,13
Braunkohle									
von Wildshut	49	53,79	4,26	—	0,96	25,39	15,58	54,7	1,306
„ Thallern	50	49,58	3,84	—	4,56	22,68	19,34	63,7	1,413
„ Gloggnitz	51	57,71	4,49	—	3,12	22,14	12,54	54,4	1,364
Pechkohle v. Grünbach	52	69,66	4,29	—	1,71	17,42	6,92	60,9	1,320

(Tabelle P.) Zu S. 709.

Ursprung der Steinkohlen	Ordnungsnummern	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Steinkohlen aus Wales	1	10,16	10,72	15,33	53,0	82,29	57,5	538,48
	2	9,96	10,70	15,44	51,7	82,29	64,5	514,93
	3	9,75	10,18	15,84	51,2	84,78	64,0	499,20
	4	9,73	10,27	15,86	49,3	81,73	74,5	479,68
	5	9,56	10,46	15,88	54,8	83,16	76,0	523,88
	6	9,38	9,65	14,51	59,3	83,57	50,0	556,23
	7	9,29	10,73	15,92	51,6	82,79	68,5	479,36
	8	9,19	9,58	14,99	53,3	80,35	—	429,82
	9	7,68	7,88	13,15	55,0	80,21	65,5	422,40
Steinkohlen von Lancashire	10	8,83	9,09	13,67	50,5	78,17	76,0	455,91
	11	8,81	9,00	13,75	48,0	78,90	65,0	422,88
	12	8,29	8,55	13,33	51,0	78,16	61,5	422,79
	13	8,08	8,35	13,48	47,0	80,04	67,0	379,76
	14	8,02	8,26	14,12	55,3	80,15	80,5	443,50
	15	8,01	8,16	13,44	50,0	80,10	69,0	400,50
	16	7,98	8,16	12,79	52,6	84,07	75,5	419,74
	17	7,90	8,23	13,09	50,8	80,10	80,0	401,32
	18	7,70	8,06	13,83	48,3	76,80	95,0	371,91
	19	7,44	7,58	12,18	51,1	78,61	70,0	380,18
	20	7,21	7,35	12,07	49,0	79,11	44,5	353,29
	21	6,32	6,62	11,07	51,6	81,73	82,0	326,11
Steinkohlen von Newcastle	22	9,39	9,80	14,44	52,1	78,86	—	489,21
	23	8,23	8,65	14,81	50,5	80,27	78,5	415,61
	24	8,16	8,71	14,12	52,0	81,79	85,5	424,32
	25	8,04	8,26	13,45	50,8	78,17	69,5	408,43
	26	7,82	8,01	13,73	50,6	77,11	80,0	395,69
	27	7,77	7,96	13,34	48,5	78,04	75,5	376,84
	28	7,71	8,13	14,37	47,8	78,23	77,5	368,53
	29	7,61	7,83	14,01	47,7	78,36	76,5	362,99
	30	7,57	7,72	13,53	49,1	78,29	60,0	371,68
	31	7,48	7,85	13,39	49,5	79,36	79,5	370,66
	32	7,42	7,66	13,53	50,4	78,79	63,5	373,96
	33	6,82	6,98	12,38	49,1	77,98	80,0	334,86
	34	6,79	7,02	13,33	47,9	78,67	74,0	325,24
Steinkohlen aus Schottland	35	8,24	8,39	13,20	52,6	79,78	80,0	433,42
	36	7,37	7,48	11,31	52,0	79,84	79,5	483,24
	37	7,26	7,40	13,06	49,9	79,79	88,5	362,27
Steink. v. Conception Bay	38	5,72	5,96	11,91	—	80,54	—	—
Lyon's künstl. Brennstoff	39	9,58	9,77	14,59	61,1	74,73	—	585,33

eingeleitet, welche sich in Plan und Ausführung eng an die vorstehende anschliefst. Die erste darauf bezügliche Mittheilung von Schrötter (1) betrifft 4 der Braunkohlenformation angehörige Fossilien, Nr. 49 bis 52 der Tab. O. Der Stickstoffgehalt ist nicht besonders bestimmt, also unter dem Sauerstoff verrechnet; die spec. Gew. sind mit der gepulverten Substanz, die Coakausbeute auf dem Weg langsamer Verkohlung bestimmt. Bei rascher Verkohlung erhielt man jedesmal 2 bis 3 pC. weniger. Aufser den in der Tab. O mitgetheilten Daten sind nachfolgende ermittelt worden: A die Cohäsion im Sinne von Playfair und de la Beche, ausgedrückt in Procenten Kohle, welche nach der Behandlung im Rollfafs auf einem Sieb von 1 □Zoll Maschenweite zurückblieben; B Gröfse der Stücke (in Pfunden), in welchen die Kohle in den Handel kommt; C pC. Wasser, welche sie bei 100° verliert, und D, welche die getrocknete Kohle in 24 Stunden wieder anzieht; E Heizkraft in Wärmeeinheiten aus der Elementarzusammensetzung, F dieselbe aus der Probe mit Bleioxychlorid berechnet; G Heizkraft der Coaks wie F bestimmt; H Spec. Gew. der Kohle in ganzen Stücken, nach Ueberziehen mit Wachs bestimmt; I Schwefelgehalt der Coaks.

Braunkohlen

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Braunkohle von Wildshut .	77,0	1 bis 80	26,1	18,8	4421	3621	5339	1,269	1,56
„ „ Thallern .	70,5	50 bis 100	22,5	12,7	3969	3498	4631	1,327	5,93
„ „ Gloggnitz .	72,0	1 bis 2	25,1	15,9	4813	4054	5295	1,346	3,23
Pechkohle von Grünbach .	58,5	½ bis 40	6,6	6,6	5878	4933	6377	1,303	1,97

Barruel (2) hat einen bei einem Bohrversuch zu Villette bei Paris gefundenen Lignit untersucht, von welchem man glaubt, dafs er mit dem bei Bièvre und Yonne im Seinebecken vorkommenden zusammenhänge. Die Decke und Sohle des Flözes ist ein von Kohlensubstanz durchdrunge-

(1) Wien. Acad. Ber. 1849, November u. December, S. 240. — (2) Compt. rend. XXIX, 237; Instit. 1849, 273; Pharm. Centr. 1849, 845.

Braunkohlen. ner Thon; das eigentliche Flöz steht in 73 Meter Tiefe an und ist 1,5 Meter mächtig. Eine Probe dieses, etwas Schwefelkies führenden Lignits lieferte 51,3 pC. flüchtige Theile, 33,8 Kohle und 14,9 Asche, welche letztere aus Kalk, Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde bestand.

Wackenroder (1), und unter dessen Leitung Staffel, untersuchte eine eigenthümliche erdige Braunkohle, welche die ½ bis 2 Fufs mächtige Decke eines, bei Gerstewitz in der Nähe von Merseburg vorkommenden, 4 bis 12 Fufs mächtigen Flözes einer gewöhnlichen, aber viel Bergtalg führenden Braunkohle bildet. Diese Decke besteht aus einer homogenen, hellgelb-braunen, trocknem Lehm ähnlichen, mürben Masse, vom spec. Gew. 1,1297, welche von Wasser — in Folge beträchtlichen Gehalts an einem wachsartigen, in heifsem Alkohol und Aether (ziemlich schwer) löslichen Fett — nur schwer benetzt wird. Sie verlor bei 100° getrocknet 22 pC. Wasser. Die trockene Masse hinterliefs im Platintiegel ausgeglüht 45,41 pC. Asche, und gab durch Erschöpfung mit kohlens. Natron und Fällen der abfiltrirten Lösung mit Salzsäure 22,6 pC. eines braunen Niederschlags, welchen Wackenroder als Huminsäure betrachtet. Obwohl das Ausziehen des Fettes durch aufeinander folgende Behandlung der trocknen Substanz mit Weingeist (von 84 pC.) und Aether nur unvollständig gelang, so wurden auf diesem Wege doch 17,9 pC. erhalten.

Die Analyse der Asche, nach der von Wackenroder angegebenen Methode (2), gab in 100 Th.:

Kalk	0,16	Eisenoxyd	1,97
Schwefels. Kalk	1,14	Thonerde	0,66
Phosphors. „	0,09	Manganoxydoxydul	0,38
Chlorcalcium	Spur	Kohlens. Kalk	10,21
In Wasser lösl. Theil	1,39	Magnesia	2,56
		Kieselerde	6,71
		Sand	73,57
		In Wasser unlösl. Theil	96,06

(1) Arch. Pharm. [2] LX, 14; im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 128; theilweise Ann. Ch. Pharm. LXXII, 315. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 979.

also zusammen 97,45 pC., oder einen Ausfall von 2,55 pC. Die Elementaranalyse des wachsartigen, von Wackenroder als *Cerinin* bezeichneten Fettes lieferte in vier Versuchen 76,68 bis 78,24 pC. Kohlenstoff und 11,09 bis 12,27 Wasserstoff. Bei diesem Mangel an Uebereinstimmung, sowie bei dem Misslingen der Ermittlung des Aequivalents, sind bestimmtere Beweise für die von Wackenroder angenommene Formel $C_{20}H_{19}O_2$ wünschenswerth.

Braunkohlen.

Heizeinrichtungen.

Ueber Heizeinrichtung und deren Theorie hat Marozeau (1) Erfahrungen und Bemerkungen mitgetheilt, hinsichtlich deren wir auf die unten angeführte Zeitschrift verweisen müssen.

Leuchtmaterial aus Torf.

Reece (2) hat ein, bis jetzt nicht veröffentlichtes, Verfahren entdeckt, mittelst trockener Destillation aus dem Torf ein dem Wallrath ähnliches Kerzenmaterial (Paraffin?) darzustellen, und glaubt, dafs dieses im Grofsen ausführbar sein wird. Bei einem Versuch sollen aus 1000 Th. irländischen Torfs, unter andern Producten, 11 Th. kohlens. Ammoniak und etwas weniger als 3 Th. jenes Leuchtmaterials erhalten worden sein, welches um mehr als die Hälfte billiger zu stehen komme, als Wallrath.

Anwendung der Pflanzenfaser.

Erkennung d. Faser v. Phormium tenax.

Payen (3) hat das Verfahren von Vincent zur Nachweisung von Fasern des *Phormium tenax* in einem Gespinnst (vergl. den vorig. Jahresber. S. 1122) geprüft. Er fand, dafs die Reaction nicht das Geringste mit der Faser selbst zu schaffen habe, sondern lediglich von den anhängenden Stoffen herrühre, welche den verschiedenen Gespinnstpflanzen eigenthümlich sind. Sie bleibe daher bei

(1) Instit. 1849, 321. Morin's Bericht darüber Compt. rend. XXX, 758; Instit. 1850, 211. — (2) Times 28. Juli 1849; Dingl. pol. J. CXIII, 207. 317; Pharm. Centr. 1849, 733. 750. — (3) Compt. rend. XXIX, 491; Instit. 1849, 358; Monit. industr. 1849, Nr. 1397; Dingl. pol. J. CXV, 150; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 909.

stark gelaugten und gebleichten Stoffen ganz aus; da jedoch die zum Seedienst erforderlichen Gewebe, wofür die Vincent'sche Probe bestimmt ist, nie in diese Categorie gehören, so findet Payen das vorgeschlagene Mittel vollkommen entsprechend.

Unfärbbare Baumwolle.

W. Crum (1) hat die öfter beobachtete Thatsache verfolgt, dafs in dem Baumwollenzeug Fasern vorkommen, welche unter denselben Umständen weifs bleiben, unter denen sich das übrige Stück vollkommen ausfärbt. Diese unfärbbare Baumwolle (*Coton mort*, *dead cotton*) findet sich in geringer Menge unter der gewöhnlichen zerstreut, und bildet feinverwobene Flocken von starkem Seidenglanz. Diese bestehen aus kurzen Fasern von geringer Zähigkeit, welche sich nach Crum unter dem Mikroscop darin von der gewöhnlichen Baumwolle unterscheiden, dafs sie nie spiralförmig gewunden und ganz besonders nie hohl und röhrenförmig, sondern massiv sind. Seiner Ansicht nach enthalten alle Baumwollfasern vor der Reife einen Saft, welcher beim Austrocknen das Lumen der Faser ausgefüllt lässt, und sind die unfärbbaren Fasern nur unreife, durch Absterben der Samen oder ähnliche Ursachen auf dieser Stufe stehengebliebene Baumwolle, welche sich nur darum nicht, oder nicht dauernd färbt, weil sie keine freie Höhlung zur Aufnahme des Farbstoffs bietet. Er findet darin eine wesentliche Stütze seiner Theorie, wonach diese Aufnahme stets ein mechanischer Procefs ist, der entweder durch eine solche Ausfüllung oder durch Flächenanziehung analog der Entfärbung mit Kohle erfolgt.

Färberei. Safflor.

Salvétat (2) hat 8 im Handel als gut anerkannte Sorten Safflor untersucht und die procentische Zusammensetzung beträchtlich verschieden gefunden :

(1) Phil. Mag. [3] XXXV, 334; Dingl. pol. J. CXV, 145; J. pr. Chem. L, 122. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXV, 339; J. pr. Chem. XLVI, 477; Dingl. pol. J. CXII, 78; J. pharm. [3] XV, 271; Pharm. Centr. 1849, 331.

Safflor.

Nr.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Wasser *)	6,0	11,5	4,5	4,8	6,0	8,0	11,4	6,0
Eiweifs	3,8	4,0	8,0	1,7	4,0	4,0	1,5	3,0
Gelber Farbstoff a) **)	27,0	30,0	30,0	26,1	26,0	20,0	24,0	26,0
" " b)	3,0	4,0	6,0	2,1	4,2	6,1	4,4	5,0
Extractivstoff	5,0	4,4	6,0	4,1	3,6	4,0	6,5	5,4
Wachsartiger Stoff	1,0	0,8	1,2	1,5	0,7	0,6	0,6	0,8
Carthamin	0,5	0,4	0,4	0,6	0,3	0,4	0,3	0,4
Holzfaser	50,4	41,77	38,4	56,0	49,4	46,7	50,4	50,0
Kieselerde	2,0	1,5	3,5	1,0	4,0	8,4	1,2	1,6
Eisenoxyd und Thonerde	0,6	0,8	1,6	0,5	1,0	1,6	0,4	0,5
Manganoxyd	0,1	0,1	0,3	—	0,5	0,1	—	0,1

*) Bei 20° weggehend. **) Mit löslichen schwefels. Salzen.

Gelber Farbstoff im Buchwaizen.

C. Nachtigal (1) macht darauf aufmerksam, dafs das Stroh des Buchwaizens einen, für die Baumwollenfärberei brauchbaren, gelben Farbstoff enthalte. Derselbe sei zwar weit weniger reichlich, als im Wau und Quercitron, und von Gerb- und Extractivstoff begleitet, welche ihn trübe machen, doch seien Versuche mit 60 Stück in essigs. Thonerde gebeizten Kattuns nicht ungenügend ausgefallen.

Ueber das Verhalten des Berlinerblaus zum Licht vergl. S. 292; über die Indigprobe von Reinsch S. 608; über Farbstoffe überhaupt S. 455 ff.

Mordants.

J. A. Carteron (2) hat ein Patent auf vier neue Vorschriften für weinsäurehaltige Mordants zu verschiedenen Arten Roth, Braun und Schwarz genommen.

Bleichen des Gummis.

H. Picciotto (3) hat ein Patent auf zwei Methoden genommen, arabisches Gummi zu bleichen. Nach der ersten geschieht die Entfärbung des aufgelösten Gummis mit schwefliger Säure, nach der zweiten mit frisch gefälltem Thonerdehydrat. Wegen der erforderlichen Manipulationen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Chinesische Galläpfel.

Eine neue Sorte Galläpfel aus China hat W. Stein (4) untersucht. Sie kommt im Handel in Gestalt von höckrigen, mit

(1) Verh. Gew. Bef. Pr. 1849, 123; Dingl. pol. J. CXV, 157. — (2) Chem. Gaz. 1849, 368. — (3) Lond. Journ. of Arts 1849, 112; Chem. Gaz. 1849, 147; Dingl. pol. J. CXII, 68; Pharm. Centr. 1849, 351. — (4) Aus dem Polyt. Centr. 1849, Lief. 22 in Dingl. pol. J. CXIV, 433.

Chinesische Galläpfel.

einem grauen Filz bedeckten, hohlen Knollen, von einigen Linien bis Zollen im Durchmesser, vor, in welchen man die todte Brut des Insectes findet, dem sie ihre Entstehung auf der Mutterpflanze (nach Reichenbach einem *Solanum*) verdanken. Die Substanz selbst ist unter dem Filz röthlich glänzend, spröde, auf dem Bruch fett- bis glasglänzend, und riecht tabakähnlich; sie backt beim Erwärmen zusammen, giebt beim Erhitzen eine schwer verbrennliche Kohle, welche 2 pC. Asche (Kalk, Magnesia, Kali, Eisen mit Phosphor-, Kiesel-, Kohlensäure und Chlor) hinterläfst. In kochendem Wasser und Weingeist erweicht sie lederartig und entwickelt Lohgeruch. Die Analyse, deren Gang nicht mitgetheilt ist, gab 69 pC. Eichengerbstoff, 4 andere, nicht näher untersuchte Arten Gerbstoff, 1 verseifbares Fett, 8 Stärkmehl, 5 Holzfaser und 13 Wasser. Die neue Drogue hat demnach einen $1\frac{2}{3}$mal so hohen Gehalt an Gerbstoff und ist zudem $\frac{1}{3}$ billiger als Aleppo-Galläpfel.

Mineralogie.

Allgemeines. Begriff d. Mineralspecies.

Kobell (1) hat seine Ansichten, die Mineralspecies mit isomorphen Bestandtheilen betreffend, gegen die von Fuchs (2) gemachten Einwürfe vertheidigt und ausführlicher zu begründen versucht. Es kann hier nicht näher auf den Inhalt dieser Abhandlung eingegangen werden, da das Wesentlichste bereits in Kobell's erster Abhandlung (3) enthalten ist.

Bezüglich der verschiedenen Arten von Glanz vgl. S. 103.

Metalloïde. Derber Diamant.

Die Mineraliensammlung der *École des mines* in Paris erhielt unlängst vom Mineralienhändler Hofmann einige Stücke (darunter eins von 65,76 Grm.) eines seither zum Poliren von Diamanten angewendeten bräunlich-schwarzen Minerals aus Brasilien. Bei der Untersuchung desselben fand Rivot (4), dafs es derber Diamant ist. Derselbe besitzt die Form eckiger, aber etwas abgeriebener Kieselrollstücke, und zeigt unter der Loupe an seiner Oberfläche feine unregelmäfsige, irisirende Blättchen mit feinen Vertiefungen dazwischen, welche ihm stellenweise ein gestreiftes Ansehen gleich dem mancher Obsidiane geben. — Die Härte fand Rivot gröfser als die des Topases, und das spec. Gew.

(1) J. pr. Chem. XLVI, 494; im Ausz. Rammelsberg's Handwörterb., 4. Suppl., S. 88. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1150. — (3) Vgl. daselbst. — (4) Ann. min. [4] XIV, 423; Compt. rend. XXVIII, 317; Instit. 1849, 73; J. pr. Chem. XLVII, 460; Phil. Mag. [3] XXXIV, 397.

Derber Diamant.

= 3,012; 3,141; 3,416 und 3,255. Bei der Verbrennung in Sauerstoffgas im Dumas'schen Apparat wurde erhalten:

	Spec. Gew.	Asche	Kohlenstoff	Summe
I.	3,141	2,03	96,84	98,87
II.	3,416	0,24	99,73	99,97
III.	3,251	0,27	99,10	99,37

Bei der Analyse I ging etwas Kohlensäure verloren. Die gelbliche Asche, welche bei I die Gestalt der Probe behalten hatte, erschien unter dem Mikroscop als aus eisenhaltigem Thon und kleinen, durchsichtigen, nicht näher bestimmbaren Krystallen bestehend. — Nach Marignac (1) wird der derbe Diamant schon seit 1847 in den Fabriken von Genf und Neufchatel angewendet.

Metalle. Gold.

Gediegenes Gold aus Californien wurde analysirt von T. H. Henry (2) (Analyse I a., I b. und II.); von E. T. Teschemacher (3) (Anal. III a. und b.); von Oswald in Oels (4) (Anal. IV a. und b.); von Rivot (5) (Anal. V., VI., VII. und VIII.); und von A. W. Hofmann (6) (Anal. IX.).

	I a.	I b.	II.	III a.	III b.	IV a.	IV b.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Spec. Gew.	15,96	—	15,63	16,33	—	17,40	—	15,70	16,65	17,55	16,23	—
Au . .	88,75	90,12	86,57	90,33	93,00	87,6	90,96	90,9	91,4	89,1	93,0	89,61
Ag . .	8,88	9,01	12,33	6,80	7,00	8,7	9,04	8,7	8,5	10,5	6,7	10,05
Cu . .	0,85	0,87	0,29	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe . .	Spur	—	0,54	—	—	—	—	0,2	Spur	0,2	Spur	—
Fe_2O_3 .	—	—	—	1,00	—	—	—	—	—	—	—	—
Sandiger Rückstand	1,40	—	—	0,66	—	3,7	—	—	—	—	—	—
Summe .	99,88	100,00	99,73	98,79	100,00	100,0	100,00	99,8	99,9	99,8	99,7	99,66

Die Columnen I b., III b. und IV b. enthalten die Resultate der Analysen I a., III a., und IV a. nach Abzug der mechanisch beigemengten Stoffe auf 100 Theile berechnet.

(1) Arch. ph. nat. XI, 56. — (2) Phil. Mag. [3] XXXIV, 205; im Ausz. J. pr. Chem. XLVI, 405; Ann. min. [4] XV, 89; Pharm. Centr. 1849, 297. — (3) Chem. Soc. Qu. J. II, 193. — (4) Pogg. Annal. LXXVIII, 96; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 746. — (5) Ann. min. [4] XVI, 127. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXX, 255.

Gold.

Nach C. Grant (1) hat ein im October 1848 in Sarawak (Borneo) gefallener heftiger Regengufs von dem Berge Trian eine grofse Menge Schutt herabgespült, in welchem sich Gold in Körnern und in zuweilen 3 bis 4 Bunkal (2) schweren Klumpen fand, und zwar so reichlich, dafs von etwa 2000 Arbeitern, welche mit Goldsuchen beschäftigt waren, jeder monatlich mindestens einen Bunkal gewonnen haben soll.

Silberhaltiges Gold.

Die nachfolgenden Resultate schon vor längerer Zeit ausgeführter Analysen gediegenen silberhaltigen Goldes hat Levol (3) mitgetheilt : I. Goldstaub und II. Goldblättchen vom Senegal; III. Goldstaub aus dem nördlichen Brasilien; IV. Goldkorn aus Californien; V. Goldkörner vom Senegal; VI. Goldkorn von einem nicht angegebenen Fundort.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Au . .	84,5	86,8	91,0	92,7	94,00	98,3
Ag . .	15,3	11,3	8,7	6,9	5,85	1,7
Cu . .	0,2	0,9	0,3	0,4	—	—
Pt . .	—	—	—	—	0,15	—
	100,0	99,0	100,0	100,0	100,00	100,0

Levol neigt sich der Ansicht zu, dafs Gold und Silber in bestimmten, obgleich oft nicht sehr einfachen Verhältnissen mit einander verbunden vorkommen. — Die ersten seiner Analysen entsprechen den ziemlich einfachen Verhältnissen Au_6Ag; Au_8Ag; $Au_{12}Ag$.

Kupfer.

In der Sitzung der *Académie des sciences* vom 5. Febr. 1849 zeigte Cordier (4) ein Stück gediegenen Kupfers vom Oberen See von 50 Kilogr. Gewicht vor, welches nebst einem anderen etwa zehnmal schwereren zu einer in Havre angekommenen Ladung amerikanischen Kupfers gehörte. Nach Cordier ist das Gestein, in welchem das Kupfer

(1) Aus Journ. of the Indian Archipelago, Oct. 1849, in Chem. Gaz. 1850, 71. — (2) Ein Bunkal auf Sumatra ist = 48, auf Singapore = 54 Grm. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXVII, 310; J. pr. Chem. XLIX, 171, im Ausz. Pharm. Centr. 1850, 71. — (4) Compt. rend. XXVIII, 161.

Kupfer.

am Oberen See fein eingesprengt oder auf Gängen mit Kalkspath, Datolith und Epidot vorkommt, eine der Obersteiner ähnliche, aus Augitporphyr entstandene Wacke. — Nach einem Briefe von C. Jackson (1) an Silliman fand man in der Cliff mine am Eagle river eine Masse gediegenen Kupfers von ungefähr 50 Tonnen Gewicht (1000 Centner) (2).

Telluride. Tellursilber.

Rammelsberg (3) analysirte körniges, mit einem grünen Beschlag bedecktes Tellursilber von Retzbanya.

Ag	Te	Fremdartiges	Summe
54,67	27,96	15,25	97,88

Eine derbe Varietät enthielt 60,28 pC. Silber.

Tetradymit. (Tellurwismuth.)

Coleman Fisher (4) analysirte den Tetradymit von der Grube White Hall, Spotsylvania in Virginien. Er besteht aus metallglänzenden, blei- bis stahlgrauen, schwach schreibenden, unelastischen Blättchen, deren Härte = 2. Auf Kohle vor dem Löthrohr schmilzt er leicht, färbt die Flamme blau, und giebt Selengeruch unter Absatz eines weifsen Beschlags mit rothem Rand. Die Analyse gab:

Te	Se	Bi	Fe	SiO_3	Summe
35,77	6,81	51,65	1,25	3,86	99,34

Das Mineral ist hiernach Tetradymit, in welchem ein Theil des Tellurs durch Selen anstatt durch Schwefel ersetzt ist (5). Seine Formel ist = $Bi\ Se_3 + 3\ (Bi\ Te_3)$.

Arsenide. Kupfernickel.

Suckow (6) analysirte den Kupfernickel von Richelsdorf (I), und Schnabel (7) den von der Grube Rohnard bei Olpe in Westphalen (II).

	S	As	Ni	Fe	Cu	Summe
I.	0,15	53,69	45,76	2,70	—	102,30
II.	0,48	52,71	45,37	—	1,44	100,00

Arseniknickel. (Weifsnickelerz.)

Die Zusammensetzung eines Arseniknickels von 6,411 spec. Gew. von Allemont fand Rammelsberg (8) wie folgt:

(1) Sill. Am. J. [2] VII, 286. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1154. — (3) Rammelsberg's Handwörterbuch, 4. Suppl., 220. — (4) Sill. Am. J. [2] VII, 282. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1154 f. — (6) Suckow, Verwitterung im Mineralreich, 1. Heft, 58. — (7) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 122. — (8) Daselbst, 8.

Ni	Fe	As	S	Summe
18,71	6,82	71,11	2,29	98,93

Arsenik-silber.

Rammelsberg (1) analysirte auch das Arseniksilber von der Grube Samson bei Andreasberg, dessen spec. Gew. er = 7,473 fand.

	S	As	Sb	Ag	Fe	Summe
I.	0,85	49,10	15,46	8,88	24,60	98,89.
II.	—	—	—	8,81	21,33	—
III.	1,10	—	15,43	8,24	—	—

Derselbe hält das Mineral, welches die meisten Mineralogen als ein blofses Gemenge betrachten, wegen seines homogenen Ansehens und wegen seines constanten Silbergehaltes für eine wirkliche Mineralspecies, deren Formel = (Ag, Fe) As oder = $(Fe\ S_2 + Fe\ As) + 5(5\ Fe_4 As_3 + Ag_2\ Sb_3)$ sei.

Arsenikkies. (Glaukodot.)

Als Glaukodot benannte Breithaupt (2) einen durch hohen Kobaltgehalt, sowie durch deutliche Spaltbarkeit nach 0 P ausgezeichneten Arsenikkies von Huasco in Chili. (Kobalthaltige Arsenikkiese sind bereits durch die Analysen von Scheerer, Wöhler und Hayes (3) bekannt). Das Mineral erscheint in Combinationen von ∞ P und 0 P, oder von ∞ P und $\frac{1}{4}\breve{P}\infty$, an welchen ∞ P 112° 36′ im brachydiagonalen Hauptschnitt mifst. Die Farbe ist dunkel zinnweifs, der Strich schwarz, die Härte = 7 (= 5,5 nach Mohs) und das spec. Gew. = 5,975 bis 6,003. — Die Analyse, von Plattner ausgeführt, ergab :

S	As	Co	Ni	Fe	SiO_2	Summe
20,210	43,200	24,774	Spur	11,900	Spur	100,084

Hiernach hat das Mineral die Zusammensetzung des Glanzkobaltes, dem es auch darin gleicht, dafs es in der an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt nur eine Spur Arsen giebt. Seine Formel ist (Co, Fe) As + (Co, Fe) S_2, und da sich die Aequivalente von Kobalt und

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 262; im Ausz. Rammelsberg's Handwörterb., 4. Suppl., 9. — (2) Pogg. Ann. LXXVII, 127, im Ausz. Rammelsberg's Handwörterb., 4. Suppl., 73. — (3) Vergl. Rammelsberg's Handw. I, 46.

Eisen darin = 2 : 1 verhalten, kann man es als eine Verbindung von 2 Aeq. Glanzkobalt mit 1 Aeq. Arsenikkies betrachten. — Auch als Glanzkobalt von der Krystallform des Arsenikkieses läfst es sich ansehen. Breithaupt und Rammelsberg betrachten den Glanzkobalt in der That als dimorph.

Glanzkobalt.

Schnabel (1) analysirte ein seither mit dem Namen *faseriger Speiskobalt* bezeichnetes Erz (I) von der Grube Grüner Löwe bei Siegen, ferner den seither auch für Speiskobalt gehaltenen derben Scheidkobalt (II) von der Grube Morgenröthe bei Siegen; Ebbinghaus (1) analysirte unter Rammelsberg's Leitung den Glanzkobalt von Scuterud (III).

	S	As	Sb	Co	Fe	Quarz	Summe
I.	19,98	42,53	2,84	8,67	25,98	—	100,00
II.	19,35	45,31	—	33,71	1,62	—	99,99
III.	20,25	42,97	—	32,07	3,42	1,63	100,34

Nickelglanz.

Der krystallisirte Nickelglanz von der Grube Jungfer bei Müsen hat nach Schnabel (2) folgende Zusammensetzung:

S	As	Ni	Fe	Summe
18,94	46,02	32,66	2,38	100,00

Tombazit.

An Tombazit von Lobenstein, einer Combination des Würfels mit dem Octaëder, fand Kenngott (3) eine so starke Verzerrung in der Richtung einer Octaëderaxe, dafs der Krystall als ein tetragonales Prisma mit P erschien. Doch fand er den Winkel von P : P über's Eck gemessen = 70°11′, also nahe = 70°32′.

Sulfuride. Bleischweif.

Rammelsberg (4) analysirte den Bleischweif von der Bockswiese bei Clausthal. Sein spec. Gew. ist = 7,532 bis 7,557.

PbS	ZnS	FeS	SbS_3	Summe
95,85	3,34	0,54	0,30	100,03

(1) Rammelsberg's Handwörterbuch, 4. Suppl., 116 und 117. — (2) Daselbst, 163. — (3) Kenngott's mineralog. Untersuch., 1. Heft, 71. — (4) Rammelsberg's Handwörterbuch, 4. Suppl., 24.

Ein Selengehalt, den ältere Analysen angeben, fand sich nicht. Das Schwefelzink dürfte nach Rammelsberg als Zinkblende blos eingesprengt sein.

Kupferglanz.

Schnabel (1) analysirte den derben Kupferglanz von der Grube Neue Hardt bei Siegen.

S	Cu	Fe	SiO_3	Summe
21,50	74,73	1,26	2,00	99,49

Nickelkies. (Haarkies.)

Der Haarkies von der Friedrichszeche bei Oberlahr im Kreis Altenkirchen enthält nach Schnabel (2) 35,03 pC. Schwefel und 64,80 pC. Nickel.

Zinnober.

Schnabel (3) analysirte auch krystallisirten Zinnober von der Grube Merkur bei Silberg in Westphalen (I.), sowie krystallinisch-blättrigen von Königsberg bei Hohensolms im Kreis Wetzlar (II.).

	S	Hg	Bergart	Summe
I.	13,67	86,79	—	100,46
II. a.	13,78	84,55	1,02	99,35
II. b.	13,70	—	—	—

Schwefelkies.

Schnabel (4) analysirte ferner derben Schwefelkies von der Grube Philippshoffnung bei Siegen (I.) und krystallisirten vom Heinrichssegen bei Müsen (II.).

	Fe	S	Summe
I.	46,53	53,39	99,92
II.	46,50	53,50	100,00

Eine Probe Schwefelkies von der Grube Silberkaule bei Eckerhagen im Kreis Waldbroel enthielt 0,168 pC. Nickel.

Auf Breithaupt's Veranlassung prüfte Plattner (5) eine grofse Anzahl durch dunklere Farbe ausgezeichneter Schwefelkiese auf Arsen, und fand davon öfters bis zu 1 pC. darin. Es sind besonders die mit Schwerspath und Flufsspath auf Gängen zusammen vorkommenden Kiese,

(1) Rammelsberg's Handwörterbuch, 4. Suppl., 121. — (2) Daselbst, 89. — (3) Daselbst, 269. — (4) Daselbst, 198. — (5) Pogg. Ann. LXXVII, 141.

Schwefelkies. welche Arsen enthalten. Das Schwefelarsen setzt sich daraus bei dem Erhitzen im Glasrohr unterhalb des Schwefels nach der Probe zu ab. — Schwefelkiese aus älteren Gangformationen oder jüngeren Gebirgsformationen enthalten kein oder nur selten Arsen.

Nach Allain und Bartenbach (1) enthalten die Schwefelkiese von Chessy und St. Bel bei Lyon mindestens 0,0001 Gold. (Vergl. S. 632.)

Lonchidit. (Speerkies.) Mit dem Namen Lonchidit bezeichnet Breithaupt (2) ein bei Freiberg, Schneeberg und in Cornwallis vorkommendes Mineral von 4,925 bis 5,001 spec. Gew., welches nach Glanz, Farbe und Strich dem Arsenikkies gleicht, nach Krystallform, Zwillingsbildung und Winkeln aber fast mit dem Speerkies übereinstimmt. Den Winkel von $\breve{P}\infty$ fand Breithaupt = 79°14′, den von ∞P = 104°24′, beide im brachydiagonalen Hauptschnitt gemessen. Eine Analyse, von Plattner ausgeführt, gab:

S	As	Fe	Co	Cu	Pb	Summe
49,612	4,396	44,225	0,354	0,749	0,204	99,540

Plattner betrachtet das Mineral als eine Verbindung von Speerkies mit $\frac{1}{25}$ Aeq. Arsenikkies. Rammelsberg sieht darin weiter nichts als ein Gemenge isomorpher Mineralien. (∞P des Speerkieses ist = 106°36′, ∞P des Arsenikkieses = 111°53′; vergl. auch S. 15.)

Nickelwismuthglanz. Schnabel (3) analysirte deutlich krystallinischen Nickelwismuthglanz von der Grube Grünau bei Schutzbach in der Grafschaft Sayn-Altenkirchen.

	S	Bi	Ni	Co	Cu	Fe	Pb	Summe
I.	31,99	10,49	22,03	11,24	11,59	5,55	7,11	100,00
II.	33,10	10,41	22,78	11,73	11,56	6,06	4,36	100,00

Es geben diese Analysen ebensowenig Aufschlufs über die chemische Constitution dieses Minerals, als die von Kobell (4) ausgeführte, von welcher sie bedeutend abweichen.

(1) Compt. rend. XXIX, 152. 700. 784. — (2) Pogg. Ann. LXXVII, 135; im Ausz. Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 211. — (3) Daselbst, 164. —(4) J. pr. Chem. VI, 332.

Kobaltkies. (Kobaltnickelkies.)

Nach einer neuen von Schnabel ausgeführten Analyse (I.) des bekannten schönen, früher von Wernekinck (1) analysirten, Kobaltkieses von der Grube Jungfer bei Müsen, sowie nach einer von Ebbinghaus ausgeführten Analyse (II.) desselben Kieses von der Schwabengrube bei Müsen, enthält dieses Mineral *Nickel*, und zwar mehr als Kobalt, wefshalb Rammelsberg (2) ihm den Namen Kobaltnickelkies giebt.

	Spec. Gew.	S	Ni	Co	Fe	Summe
I.	4,8	41,98	33,64	22,09	2,29	100,00
II.	5,0	42,30	42,64	11,00	4,69	100,63

Beide Analysen bestätigen die Richtigkeit der Frankenheim'schen Formel $RS + R_2S_3$.

Grauspiefsglanzerz.

Das krystallisirte Grauspiefsglanzerz von der Caspari-zeche bei Arnsberg in Westphalen enthält nach Schnabel (3) 27,85 pC. Schwefel, 72,02 pC. Antimon und 0,13 pC. Eisen.

Heteromorphit. (Federerz.)

Das Federerz, welches unlängst bei Wolfsberg am Harz in derben Massen angetroffen wurde (4), hat sich auf dem Herzog-Alexius-Erbstollen bei Mägdesprung jetzt auch faserig gefunden, weshalb Rammelsberg und Zincken statt des seitherigen, sich blos auf die haarförmige Varietät beziehenden Namens für die Species den Namen Heteromorphit vorschlagen (5). — Nach Zincken ist die faserige Varietät gleich dem Jamesonit deutlich rechtwinklig auf die Längsrichtung der Fasern spaltbar, wenig spröde, metallglänzend und licht bleigrau, mit etwas dunklerem Strich. Ihre Härte ist = 3, und das spec. Gew. = 5,478 bis 5,49, in Form von grobem Pulver = 5,693 bis 5,719 (R). Die Analyse, von Rammelsberg ausgeführt, gab :

(1) Schweigger's Journ. IX, 306. — (2) Rammelsberg's Handwörterb. 4. Suppl., 117. — (3) Daselbst, 87. — (4) Vergl. diesen Jahresbericht für 1847 u. 1848, 1159. — (5) Pogg. Ann. LXXVII, 240; im Ausz. Rammelsberg's Handwörterbuch, 4. Suppl., 95.

	S	Sb	Pb	Fe	Zn	Cu	Summe
I.	20,86	30,67	42,79	2,83	1,84	1,01	100,00
II.	21,35	—	40,47	2,68	5,82	0,50	—

Das Zink und Eisen rühren von beigemengter Zinkblende und von Schwefelkies her, und der Antimonüberschufs von beigemengtem Antimonglanz.

Bournonit.

Nach Zincken (1) kommt der Bournonit am Harz in folgenden Varietäten vor: (I) am Meiseberg, in halbmetallisch-glänzenden, hell-bleigrauen, durch Vorherrschen von 0 P tafelförmigen Krystallen von unebenem, in's Splitterige gehendem Bruch; — (II) bei Neudorf, in metallglänzenden eisenschwarzen, prismatischen Krystallen, mit mehr entwickelten geneigten Flächen und von muschligem Bruch; — (III) bei Wolfsberg, in metallglänzenden, eisenschwarzen, rechtwinklig-säulenförmigen und blos aus den Flächen $\infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . 0 P$ gebildeten Krystallen von muschligem Bruch. — Zincken, Rammelsberg und C. Bromeis bestimmten die spec. Gew. dieser Varietäten, und die beiden letzteren haben dieselben analysirt.

Spec. Gew.	I.	II.	III.
Zincken :	5,703	5,844	5,796
Bromeis :	5,792	5,822	5,813
	5,726	5,847	5,855
Rammelsberg :	5,779	5,863	5,726

		S	Sb	Pb	Cu	Summe
I.	Bromeis	19,487	24,603	40,421	13,062	97,573
IIa.	Bromeis	20,150	—	41,830	13,480	—
b.	Rammelsb.	18,990	24,820	40,036	15,164	99,010
IIIa.	Bromeis	19,762	24,340	42,878	13,060	100,040
b.	Rammelsb.	19,620	—	41,920	12,380	—

Bournonit-Nickelglanz und Nickel-Bournonit.

Mit den Namen Bournonit-Nickelglanz und Nickel-Bournonit bezeichneten Zincken und Rammelsberg (2) vorläufig zwei Mineralien, welche zusammen mit Schwefelkies und Nickelglanz auf der Antimongrube bei Wolfsberg am Harz vorkommen. — Der Bournonit-Nickelglanz (I.)

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 251; im Ausz. Rammelsberg's Handw. 4. Suppl., 26. — (2) Pogg. Ann. LXXVII, 253.

ist würfelig spaltbar, wird aber auch in kleinen Würfeln angetroffen. Er besitzt Metallglanz, eine graue Farbe, schwarzen Strich und ein spec. Gew. von 5,635 bis 5,706 (R). Seine Härte ist = 4,5. — Der Nickelbournonit (II.) fand sich bis jetzt nur derb. Er ist wenig glänzend, von dunkel bleigrauer, in's Eisenschwarze gehender Farbe, und von unebenem, in's Feinkörnige gehendem Bruch. Die Härte ist = 3,5 und das spec. Gew. = 5,524 bis 5,592. Die Analysen wurden mittelst Chlorgas gemacht.

Bournonit-Nickelglanz und Nickel-Bournonit.

	S	Sb	As	Ni	Co	Pb	Cu	Fe	Summe
I.	16,89	19,53	28,00	27,04	1,60	5,13	1,33	0,51	100,03
II.	19,87	24,28	3,22	5,47	—	35,52	9,06	0,84	98,26

Nach Rammelsberg lassen sich diese Mineralien entweder als Verbindungen oder als Gemenge von Bournonit mit Nickelglanz betrachten, wobei in I. der Nickelglanz, in II der Bournonit vorherrschte. Für die erstere Ansicht spricht die mineralogische Beschaffenheit der Mineralien, besonders von I.; dagegen aber sprechen die Resultate anderer, mit anerkannt unreinen Proben ausgeführter und darum hier nicht aufgenommener Analysen. Rammelsberg zeigte ferner, dafs diese Mineralien gleich dem Bournonit sich als Verbindungen von der Form RS_2 schreiben lassen, wenn man Schwefel, Arsen und Antimon als isomorph annimmt (1); sowie dafs ihre Atomvolume nahe gleich sind.

Fahlerz.

Weidenbusch (2) analysirte unter H. Rose's Leitung ein durch hohen Quecksilbergehalt ausgezeichnetes derbes Fahlerz von 5,107 spec. Gew. von Schwatz in Tyrol (I.); Rammelsberg (3) analysirte drei Varietäten von Fahlerz vom Meiseberg am Harz, deren eine, von 4,852 spec. Gew. (II.) krystallisirt war, die beiden andern, von 4,892 spec. Gew. (III.) und von 4,526 spec. Gew. (IV.) aber derb waren.

(1) Vergl. diesen Jahresber., 15. — (2) Pogg. Ann. LXXVI, 86; im Ausz. J. pr. Chem. XLVI, 97; Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 66. — (3) Pogg. Ann. LXXVII, 247; im Ausz. Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 65.

Fahlerz.

	S	Sb	Cu	Ag	Zn	Fe	Pb	Hg	Unlösl.	Summe
I.	22,96	21,35	34,57	—	1,34	2,24	—	15,57	0,80	98,83
II.	24,80	26,56	30,47	10,48	3,39	3,52	0,78	—	—	100,00
III.	24,22	26,44	31,53	7,27	3,25	4,36	—	—	—	97,07
IV.	24,69	25,74	32,46	7,55	3,00	4,19	—	—	—	97,63

Weidenbusch's Analyse zeigt bei der Berechnung einen Ueberschufs von 1,87 pC. Schwefel und führt nicht zu einer wahrscheinlichen Formel.

Rammelsberg's Analysen entsprechen der bekannten Formel 4 RS + SbS_3. — Die Beziehungen des Fahlerzes zum Kupferkies betreffend, führen Rammelsberg und Zincken an, dafs sich nicht blos mit Kupferkies *überzogene* Fahlerzkrystalle finden, sondern auch aus regelmäfsig geordneten Fahlerz- und Kupferkiestheilchen zusammengesetzte, oder aus abwechselnden Schichten derselben bestehende. Ihrer Ansicht nach sind daher Fahlerz und Kupferkies in den Krystallen von gleichzeitiger Entstehung, und Volger's Ansicht (vergl. den vorigen Jahresber. S. 1160) von der pseudomorphen Bildung des Kupferkieses wäre irrig.

Nach E. Gueymard (1) enthält sowohl das Fahlerz vom Chapeau bei Champoléon, Dep. des Hautes Alpes, als auch der Bournonit von Saint-Arey an der Mure geringe Quantitäten von Platin, was Ebelmen bestätigt habe.

Brongniardit. Als Brogniardit bezeichnete Damour (2) ein von Castelnau aus Mexiko mitgebrachtes metallglänzendes Mineral von unebenem, keine Anzeigen von krystallinischem Gefüge verrathendem Bruch, schwarzgrauem Strich und von 5,950 spec. Gew. — Auf Kohle decrepitirt es, schmilzt leicht und giebt schweflige Säure, Antimonrauch und einen Beschlag von Bleioxyd. Zuletzt bleibt ein Silberkorn. Die Analyse (mittelst Chlorgas ausgeführt) gab :

	S	Sb	Ag	Pb	Cu	Fe	Zn	Summe
I.	19,38	29,95	25,03	24,74	0,54	0,30	0,40	100,34
II.	19,21	29,60	24,46	25,05	0,61	0,26	0,32	99,51
III.	19,14	29,75	24,81	24,94	0,70	0,22	0,37	99,93
Mittel	19,24	29,77	24,77	24,91	0,62	0,26	0,36	99,93
Rechnung	19,08	30,66	25,65	24,61	—	—	—	100,00

(1) Compt. rend. XXIX, 814. — (2) Ann. min. [4] XVI, 227; im Ausz. Phil. Mag. [3] XXXVI, 477.

Damour berechnet aus dem Mittel dieser Analysen die Formel PbS + AgS + Sb_2S_3, und macht auf die Aehnlichkeit dieser Zusammensetzung mit der des Schilfglaserzes nach Wöhler's Analyse aufmerksam.

Antimonblende.

Mohs hatte bekanntlich an der Antimonblende die Flächen ∞ P ∞; 0 P; P ∞ und 2 P ∞ beobachtet, und $\alpha = 78^0 41'$, die Neigung von P ∞ und 2 P ∞ zur Hauptaxe aber = $34^0 6'$, und $15^0 47'$ bestimmt. Kenngott (1) hat nun ebenfalls Messungen an gutspiegelnden Krystallen von Bräunsdorf angestellt. Er fand ∞ P ∞ : 0 P = $102^0 9'$, 0 P : P ∞ = $149^0 46'$, woraus $\alpha = 77^0 51'$ und die Neigung von P ∞ zur Hauptaxe = $37^0 37'$ folgt. Kenngott beobachtete noch ein Hemidoma von $71^0 55'$ Neigung gegen die Hauptaxe, wonach dasselbe ½ P ∞ ist, dessen Winkel mit der Hauptaxe = $70^0 41'$ sein müfste, wenn man die Mohs'schen Axenverhältnisse der Rechnung zu Grunde legt.

Wasserfreie Oxyde. Wismuthocker.

In einem aus Nadelerz entstandenen Wismuthocker vom Fichtelgebirge fand Suckow (2) 96,5 pC. Wismuthoxyd, 1,5 pC. arsenige Säure und 2,0 pC. Eisenoxydhydrat.

Kupferblüthe.

Nach Kenngott (3) soll die Kupferblüthe nicht dem hexagonalen, sondern dem rhombischen Krystallsysteme angehören. Er beobachtete sowohl an Krystallen von Nischne-Tagilsk, als auch von Rheinbreitenbach rhombische Prismen mit abgestumpften Kanten, deren deutlich spiegelnde Abstumpfungsflächen wenig von 90^0 abweichende Winkel untereinander, und mit den schwach spiegelnden Prismenflächen Winkel von ungefähr 140^0 bis 150^0 bildeten. — Bekanntlich fand Suckow an der Kupferblüthe vollkommene Spaltbarkeit nach den Flächen eines Rhomboëders von $99^0 15'$ an den Endkanten. — Hiernach wäre das Kupferoxydul trimorph.

(1) Mineralogische Untersuchungen, 1. Heft, S. 1. Breslau 1849. — (2) Suckow, Verwitterung im Mineralreich, 14; im Ausz. Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 261. — (3) Kenngott, min. Untersuchungen, 1. Heft, 81.

Kupferschwärze.

Nach Whitney (1) hat man unlängst zu Copper Harbor am Obersee in Nordamerika gegen 40 bis 50,000 Pf. fast reinen erdigen, *derben* und dabei auch *krystallisirten* Kupferoxyds gefördert und, wie es scheint, alles verhüttet! — Die Krystalle, deren Whitney einige von Teschemacher zur Untersuchung erhielt, waren stahlgraue oder schwarze metallglänzende Würfel, zuweilen mit abgestumpften Ecken, ohne Spaltbarkeit. Die Härte ward = 3 und das spec. Gew. = 6,25 bestimmt. Das erdige Mineral nahm beim Reiben Metallglanz an. — Eine reinere Probe enthielt nur 1,2 pC. beigemengte Kieselsäure, nebst Spuren von Kalk und Eisenoxyd.

Rutil.

Bei der Analyse eines Rutil's von nicht angegebenem Fundorte erhielt A. Demoly (2) folgende Resultate :

	TiO_2	Fe_2O_3	Mn_2O_3	SiO_3	Summe
I.	96,41	1,63	0,13	1,83	100,00
II.	96,45	1,62	0,14	1,79	100,00
III.	96,43	1,62	0,11	1,84	100,00

Brookit.

Romanowsky hat den Brookit in den Goldseifen vom Atlän am Ural entdeckt, und Hermann hat eine Beschreibung desselben gegeben (3). An den höchstens $\frac{1}{2}$ Zoll langen und $2\frac{1}{2}$ Linien breiten Krystallen herrschen die vertikalen Prismen vor und die Fläche $\infty \breve{P} \infty$ (= h' Levy's) findet sich nur selten daran. — Die Messung ergab für P (= e^3 Levy's) 135° im brachydiagonalen Hauptschnitt, 101° im makrodiagonalen Hauptschnitt und 94° in dem basischen Hauptschnitt. Ferner für $\frac{3}{4} \breve{P} \infty$ (= $e^{\frac{3}{8}}$) 78°, für $\frac{1}{2} \bar{P} \infty$ (= a^2) 147° und für $\infty \breve{P} 2$ (= m Levy's) 100° 30', alle im makrodiagonalen Hauptschnitt gemessen. Aufser diesen Formen nebst 0 P beobachtete Hermann noch zwei vertikale Prismen, $\infty \bar{P}$ n von 137° 30' und $\infty \bar{P}$ m von ungefähr 161° (beide ebenfalls im makrodiagonalen Hauptschnitt

(1) Proc. Bost. soc. nat. hist., Jan. 1849, 102; Sill. Am. J. [2] VIII, 273. — (2) Demoly, Thèse de chimie, présentée à la Faculté des sciences de Besançon; Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 325. — (3) J. pr. Chem. XLVI, 401; im Ausz. Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 29.

Brookit.

gemessen), wonach n = [illegible] und m = [illegible] sein würde. (Hermann hat obiges P als Grundform angenommen, aber die Krystalle in der Zeichnung so gestellt, dafs die Makrodiagonale die Lage der Brachydiagonale hat und die Fläche $\infty \breve{P} \infty$, wie in den Levy'schen Zeichnungen, vorne liegt.) — Die Krystalle sind durchsichtig, purpurroth und haben metallähnlichen Diamantglanz. Ihre Härte ist = 5,5 bis 6 und ihr spec. Gew. = 3,81. Eine Analyse gab

TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Glühverlust	Summe
94,09	4,50	Spur	1,40	99,99

Nach Shepard (1) kommt der Brookit auch in den Goldseifen von Rutherford-County in Nordamerika und zwar in Begleitung von Monazit vor. Er hat an von Clingman erhaltenen Krystallen Messungen angestellt, welche mit den vorstehenden von Hermann nahe übereinstimmen.

Arkansit.

Kein Mineral hat im vergangenen Jahre so sehr die Mineralogen und Chemiker beschäftigt, als der von Shepard (2) entdeckte Arkansit. Es erschienen darüber Abhandlungen von Breithaupt (3), W. H. Miller (4), J. Whitney (5), Teschemacher (6), Rammelsberg (7), Damour und Descloizeaux (8), und von Kenngott (9). Alle, Breithaupt bis jetzt noch ausgenommen, stimmen darin überein, dafs Arkansit und Brookit zu einer und derselben Mineralspecies gehören.

Nach Breithaupt, welcher gleich Teschemacher Shepard's Winkelmessungen bestätigte, krystallisirt der Arkansit in rhombischen Octaëdern P, verbunden mit $2 \breve{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, $\bar{P} \infty$, $3 \breve{P} \infty$, 2 P und, obwohl seltener, mit $\frac{1}{2} \bar{P} \infty$. Die Flächen von P und von

(1) Sill. Am. J. [2] VIII, 275. — (2) Vergl. Jahresbericht für 1847 u. 1848, 1160. — (3) Pogg. Ann. LXXVII, 302. — (4) Phil. Mag. [3] XXXV, 75. — (5) Proc. Boston. Soc. Nat. Hist. 1849, 42; Sill. Am. J. [2] VII, 433. — (6) Proc. Bost. Soc. Nat. Hist. 1849, 132; Sill. Am. J. [2] VIII, 274. — (7) Pogg. Ann. LXXVII, 586 und Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 271. — (8) Ann. min. [4] XV, 447. — (9) Kenngott's min. Untersuchungen, 1. Heft, 10 u. 76.

Arkansit. 2 P̆ ∞ herrschen vor und verleihen den Krystallen das Ansehen hexagonaler Pyramiden. — Die Messung ergab für ½ P̄ ∞, dessen Flächen am besten spiegeln, 124°2′ im makrodiagonalen Hauptschnitt; für 2 P̆ ∞ 79°41′ im brachydiagonalen Hauptschnitt, und für P 101°19′ bis 23′ in der Basis. — Breithaupt berechnet hieraus das Verhältnifs der Hauptaxe zur Makrodiagonale und Brachydiagonale = 1 : 1,668 : 0,941, sowie die Kanten von P = 135°51′ im brachydiagonalen Hauptschnitt, 95°20′ im makrodiagonalen Hauptschnitt und 101°19′ in der Basis. — Für 2 P ergeben sich dieselben Kanten = 125°56′, 72°35′ und 135°26′. — ∞ P würde = 121°8′, P̆ ∞ = 118°8′ (beide im brachydiagonalen Hauptschnitt) und P̄ ∞ = 86°31′ im makrodiagonalen Hauptschnitt sein. — Die übrigen Eigenschaften giebt Breithaupt wie folgt an: Spaltbarkeit nur undeutlich, nach ∞ P, ∞ P̆ ∞ und nach P; Bruch uneben; Härte = 7¼ bis 8 (= 5,5 bis 6 nach Mohs's Scala); spec. Gew. = 3,952; Farbe eisenschwarz; Strich dunkel aschgrau; Glanz halbmetallisch, in Diamantglanz geneigt; undurchsichtig. — Wegen der chemischen Aehnlichkeit des Arkansits mit dem Brookit versuchte Breithaupt ihre Formen von einander abzuleiten, was aber nicht gelang. Er erklärte daher beide für verschiedene Species und wiederholte diese Erklärung (1) unter Hinweisung auf die beim Brookit vorhandene, aber beim Arkansit fehlende Spaltbarkeit nach einem Prisma von 104°12′, als Miller, übrigens ohne specielle Nachweisung, beide Mineralien für identisch erklärte. — Indessen haben Rammelsberg und Kenngott durch Vergleichung von Breithaupt's Winkelmessungen am Arkansit mit Hermann's (S. 728) und Levy's Winkelmessungen am Brookit, sowie Descloizeaux durch eine Reihe eigener Messungen am Arkansit nachgewiesen, dafs die Formen und Winkel beider Mineralien wirklich mit einander übereinstimmen. Die nachfolgende Tabelle giebt eine

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 143.

Zusammenstellung der wichtigsten Winkel des Arkansits und des Brookits, nebst den verschiedenen Flächenbezeichnungen, auf die von Breithaupt angenommene Normalstellung bezogen. Arkansit.

Hauptschnitte		Arkansit								Brookit			
		Shepard		Breithaupt		Descloizeaux		Teschemacher		Levy		Hermann	
P	brachyd.		135°15′		135°51′		135°50′		135°45		135°46′		135°
	makrod.	c	—	P	95°20′	$b\frac{1}{2}$	—	c	—	e^3	94°44′	o	94°
	basisch.		—		101°19′		101°30′		—		101°37′		101°
2P	brachyd.		—		125°56′		—		—		126°31′		—
	makrod.		—	n	72°35′	$b\frac{1}{4}$	—		—	$b\frac{1}{2}$	72° 0′		—
	basisch.		—		135°26′		136° —		—		135°41′		—
$2\check{P}\infty$	basisch.	M	101° —	i	100°19′	$e\frac{1}{2}$	100°35′	M	100° —	M	100° —	M	100°30′
$\frac{1}{2}\bar{P}\infty$	makrod.	a	123° —	y	124° 2′	$a\frac{1}{3}$	123°40′	a	124° —	$e\frac{1}{4}$	123°36′		—

Das spec. Gew. des Arkansits fand Whitney = 4,085; Damour = 4,030 und 4,083; Rammelsberg = 3,892 bis 3,949. — Der letztere zeigte darauf hin, daſs es fast gleich mit dem des Anatases sei, und sich demnach der Arkansit als Titansäure von der Form des Brookits und dem spec. Gew. des Anatases betrachten lasse. — Bei der sorgfältigsten chemischen Untersuchung des Arkansits fand Rammelsberg nur Titansäure darin, und Whitney daneben nur Spuren von Eisen. Damour's Analysen gaben folgende Resultate :

	TiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Unaufgeschlossenes	Summe
I.	99,36	1,36	0,78	—	101,45
II.	96,72		—	6,39	103,11
III.	101,68		—	1,39	103,07

(Bei Analyse Nr. I. ward durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali, bei Nr. II. und III. mit heiſser Schwefelsäure aufgeschlossen). — Der hierbei erhaltene Ueberschuſs, sowie eine geringe Gewichtszunahme des Arkansits beim Glühen für sich allein, oder mit Schwefelsäure, wobei sich etwas schwefelige Säure entwickelte, veranlaſsten Damour und Descloizeaux zu der Ansicht, daſs ein Theil des Titans im Arkansit als Oxyd enthalten sein dürfte.

Arkansit. Eine Stütze für diese Ansicht finden sie darin, daſs nach ihren Versuchen der Brookit im Glasrohr geglüht unverändert bleibt, vor dem Löthrohr in der Reductionsflamme aber Glanz und Farbe des Arkansits annimmt, sowie daſs Rutil im Wasserstoffgas geglüht unter Abnahme des absoluten Gewichts und Zunahme des spec. Gewichts um 0,092 eisenschwarz und fast metallglänzend auf dem Bruch wird. Sie halten es demnach für nicht unwahrscheinlich, daſs der Arkansit ein durch Glühen bei Gegenwart reducirender Dämpfe veränderter Brookit sei; er müſste dann aber ein gröſseres spec. Gew. haben als der Brookit, während gerade das Umgekehrte statt findet.

Rotheisenstein. Schnabel (1) analysirte Rotheisenstein von der Grube Engelsherberg bei Wetzlar (I.), desgleichen von der Hermannszeche daselbst (II.), und Eisenrahm (III.) von der letzteren Grube.

	SiO_3	PO_5	Fe_2O_3	Al_2O_3, CaO, MgO	HO	Summe
I.	16,74	0,51	80,95	0,97	0,83	100,00
II.	23,16	0,45	73,77	1,41	1,21	100,00
III.	5,63	0,19	92,45	0,65	1,08	100,00

Smirgel. Die Auffindung des Smirgels in Kleinasien (2) reclamirte L. Smith (3).

Periklas. Damour (4) hat den Periklas wiederholt und unter besonderer Rücksicht auf den Oxydationszustand des darin enthaltenen Eisens untersucht. Das Mineral war vorher durch Digestion mit Essigsäure oder verdünnter Salzsäure, welche es nicht angreifen, von anhängendem kohlens. Kalk, kohlens. Magnesia und von dem Eisenoxydüberzug gereinigt. In diesem Zustand zeigte es deutlich alkalische Reaction. Mit Wasserstoffgas erhitzt verlor es nichts an Gewicht und mit Sauerstoffgas geglüht betrug die Gewichtszunahme so viel, daſs alles Eisen im Mineral als

(1) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 194. — (2) Vergl. Jahresber. für 1847 u. 1848, 1161. — (3) Sill. Am. J. [2] VII, 285. — (4) Bulletin géolog. [2] VI, 311.

Oxydul angenommen werden mufs. Das spec. Gew. fand Damour = 3,674.

	MgO	FeO	Summe
I.	93,86	5,97	99,83
II.	93,38	6,01	99,39

Eisenkiesel.

Der rothe Eisenkiesel von Sundwich bei Iserlohn ist von Schnabel (1) analysirt worden.

SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	HO	Summe
94,93	3,93	0,42	0,73	100,001

Antimonblüthe.

Suckow (2) analysirte Antimonblüthe von Wolfach.

SbO_3	Fe_2O_3	SiO_3	Sb	Summe
91,7	1,2	0,8	6,3	100,0

Wasserhaltige Oxyde. Nemalit. (Brucit.)

Nach Whitney (3) ist der Nemalit eine faserige Varietät des Brucits, gemengt mit etwas kohlens. Magnesia. Eine Analyse gab:

MgO	FeO	CO_2	HO	Summe
62,89	4,65	4,10	28,36	100,00

Hydrargillit.

Ueber Hydrargillit vergl. bei Gibbsit.

Brauneisenstein.

Schnabel (4) analysirte I. durchscheinende Krystallblättchen von Goethit von der Eisenzeche bei Eiserfeld; II. Lepidokrokit von der Grube Huth bei Hamm an der Sieg; III. langfaserigen Brauneisenstein von demselben Fundort; IV. faserigen Brauneisenstein vom Hollerterzug bei Siegen; V. Stilpnosiderit von der Grube Katharina bei Hamm; VI. schwarzen Brauneisenstein von der Grube Vier Winde bei Hamm (5), durch Oxydation aus dem dortigen Eisenspath (vergl. bei diesem) entstanden.

	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	HO	SiO_3	PO_5	Summe
I.	89,27	0,65	—	—	10,08	—	—	100,00
II.	83,51	4,72	—	—	11,35	0,42	—	100,00
III.	85,57	1,25	—	—	12,63	0,57	—	100,02
IV.	84,24	2,45	—	—	12,68	0,63	—	100,00
V.	75,70	—	—	—	13,32	7,61	2,67	99,30
VI.	76,76	16,56	0,60	0,44	5,64 *)	—	—	100,00

*) Verlust mit eingerechnet.

(1) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 193. — (2) Verwitterung im Mineralreich 1. Heft, 12; im Ausz. Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 4. — (3) Journ. Bost. Soc. Nat. Hist. 1849, 36; im Ausz. Sill. Am. J. [2] VII, 434. — (4) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 272. — (5) Daselbst, 209.

Wad.

Ein schwarzbraunes Wad von 2,179 spec. Gew. mit röthlichbraunem Strich, von Krummau in Böhmen, hat nach Kussin (1) folgende Zusammensetzung :

MnO	O	Fe_2O_3	HO	Summe
64,40	7,37	11,12	14,10	96,99

Oxyde R_2O_3 mit Oxyden RO. (Spinelle.) Psilomelan.

Unter Rammelsberg's Leitung (2) analysirte Herter dichten Psilomelan von Elgersburg (I.), und Heyl schaligen von Langenberg bei Schwarzenberg im Erzgebirge (II.). Eine ebenfalls schalige Varietät, von der Grube Junge Sinternzeche bei Eisern, hat Schnabel (2) analysirt (III.).

	MnO	O	BaO	CaO	MgO	KO	CuO	Fe_2O_3	HO	Gebirgsart	Summe
I.	74,61	16,06	2,40	1,84	0,64	0,92	0,46	—	2,70	—	99,63
II.	68,00	13,62	8,59	0,20	0,53	0,27	0,36	—	3,95	2,18	97,70
III.	78,90	12,02	—	—	—	0,27	—	4,40	4,38	—	99,97

Coracit.

Le Conte's Coracit (3) ist von Whitney (4) analysirt worden. Seine Beschreibung des Minerals stimmt bis auf die Härte, welche = 3 angegeben wird, mit der von Le Conte überein.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	U_2O_3	PbO	CaO	CO_2	HO	Summe
4,35	0,90	2,24	59,30	5,36	14,44	7,47	4,64	98,70

Es läfst sich hieraus kein Schlufs auf die chemische Constitution des Minerals ziehen. Whitney glaubt das Uran nicht wie Le Conte als Uranoxydoxydul in dem Mineral annehmen zu dürfen, weil letzteres leicht in Salzsäure löslich ist, während Uranpecherz nicht davon gelöst wird. Eine erdige Varietät, wie sie in obigem innigem Gemenge enthalten zu sein scheint, dürfte sich jedoch anders verhalten, als das feste Erz.

Irit.

Bei der mikroscopischen Untersuchung des Irits beobachtete Kenngott (5) deutliche Krystalle in Form eines regelmäfsigen Octaëders. Sie sind durch Vorherrschen von zwei

(1) Rammelsb. Handwörterb., 4. Suppl., 259. — (2) Daselbst, 191. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1167. — (4) Journ. Bost. Soc. Nat. Hist. 1849, 36; im Ausz. Sill. Am. J. [2] VII, 434. — (5) Kenngott's min. Untersuchungen, 1. Heft, 61.

gegenüberliegenden Flächen häufig tafelförmig und könnten daher auch Combinationen eines Rhomboëders mit der basischen Fläche sein. Die Formel RO, R_2O_3 würde auf Octaëder deuten. Nach Kenngott wird der Irit schwach vom Magnet angezogen.

Saphirin.

Damour (1) analysirte den Saphirin. Spec. Gew. = 3,473. Das Pulver wurde durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali aufgeschlossen.

	SiO_3	Al_2O_3	MgO	FeO	Summe
I.	14,88	63,31	19,06	2,09	99,34
II.	14,84	63,20	19,50	1,90	99,44

Das Sauerstoffverhältnifs von MgO : Al_2O_3 : SiO_3 ist hiernach = 1 : 4 : 1, wie es aus Stromeyer's Analyse hervorgeht.

Wasserhaltige Aluminate. Völcknerit u. Hydrotalkit.

Hermann (2) ist der Ansicht, dafs der von ihm beschriebene Völcknerit (3) und der demselben ähnliche Hydrotalkit Hochstetter's (4) Zersetzungsproducte eines und desselben Minerals seien, welches aus der Luft ungleiche Quantitäten Kohlensäure aufgenommen und bei seinem Uebergang in Hydrotalkit zugleich Wasser verloren habe. — Die ursprüngliche Zusammensetzung soll = 6Mg O, (Al_2O_3, Fe_2O_3) + 16 HO gewesen sein.

Silicate.

Laurent (5) hat eine ausführlichere Darlegung seiner Ansichten über die atomistische Constitution der Silicate (6) gegeben. Ueber seine hier entwickelten Ansichten hinsichtlich der Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform vergl. S. 17.

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3. Staurolith.

Kenngott (7) hat einen besonders gut spiegelnden Staurolithkrystall von Cheronice gemessen. Es ergab sich $\infty P = 128^\circ 57'$ im brachydiagonalen Hauptschnitt; $0 P : \bar{P}\infty = 125^\circ 36'$, $\infty P : \infty \bar{P} \infty = 115^\circ 39'$ und $\bar{P} \infty : \infty P$

(1) Bull. géol. [2] VI, 315. — (2) J. pr. Chem. XLVI, 237; im Ausz. Rammelsb. Handw. 4. Suppl., 257. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1168. — (4) Berzelius' Jahresber. XXIII, 281. — (5) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 276. — (6) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1849, 31 u. 1168. — (7) Kenngott's min. Untersuchungen, 1. Heft, 49.

Staurolith. = 137° 18′ auf beiden Seiten. Aus den beiden letzten Winkeln, welchen Kenngott den Vorzug giebt, folgt $\infty P = 128°42'$ und $\bar{P}\infty = 70°46'$ im makrodiagonalen Hauptschnitt, woraus sich das Verhältnifs der Hauptaxe zur Makrodiagonale und Brachydiagonale = 0,676 : 1 : 0,480 ergiebt.

Nach Kenngott ist die Zusammensetzungsfläche der bekannten zwillingsartigen Verwachsungen des Stauroliths mit Disthen bei ersterem parallel dem brachydiagonalen, bei letzterem parallel dem orthodiagonalen Hauptschnitt, nach welchem derselbe am vollkommensten spaltbar ist.

Chiastolith. Ein pfirsichblüthrother, nach einem rhombischen Prisma von 93°30′ spaltbarer Chiastolith von 3,10 spec. Gew., aus Glimmerschiefer in der Nähe von Bona, gab bei einer Analyse von E. Renou (1) 36,6 pC. Kieselsäure und 61,9 pC. Thonerde, nebst Spuren von Magnesia und Eisen. Er hat daher die Zusammensetzung des Cyanits : 3 Al_2O_3, 2 SiO_3.

Sillimanit, Bucholzit und Fibrolith. B. Silliman d. j. (2) hat Sillimanit, Bucholzit und Fibrolith untersucht und die Ueberzeugung gewonnen, dafs diese Mineralien nach Krystallform, Spaltbarkeit, Härte und chemischer Zusammensetzung mit dem Disthen übereinstimmen und als Varietäten desselben betrachtet werden müssen. Er analysirte ausgezeichnet krystallisirten Sillimanit (I.) von Chester in Connecticut, dem Original-Fundort des Boven'schen Minerals; Bucholzit von Chester-County in Pensylvanien (II.), dem Fundort des von Thomson analysirten Minerals; ferner Bucholzit von Brandywine Springs (III.) in Delaware; und Fibrolith aus der Sammlung des Grafen Bournon stammend (IV.).

	SiO_3	Al_2O_3	MgO	MnO	Summe
I.	37,65	62,41	—	—	100,06
II a.	34,31	64,43	0,52	Spur	99,26
b.	35,96	—	—	—	
III.	36,15	63,52	—	—	99,67
IV.	36,30	62,41	0,70	—	99,41

(1) Exploration scientifique de l'Algérie, Paris 1848, 58; im Ausz. Jahrb. Miner. 1849, 92. — (2) Sill. Am. J. [2] VIII, 386; im Ausz. Phil. Mag. [3] XXXV, 459; J. pr. Chem. XLIX, 203; Pharm. Centr. 1850, 227.

Silliman ist der Meinung, dafs auch der Andalusit dieselbe Zusammensetzung habe, wie der Disthen, und demnach diese Mineralien Specien des dimorphen Thonerdesilicates 3 Al_2O_3, 2 SiO_3 seien. — Alle obigen Mineralien können nach seinen Erfahrungen nur durch Aetzkali oder durch Fluorwasserstoff vollständig zersetzt werden.

Talksteinmark.

Nach einer von Kussin (1) ausgeführten Analyse hat ein Talksteinmark aus den Eisensteingruben von Zsidovar unweit Temesvar in Ungarn fast dieselbe Zusammensetzung, wie das von Kersten (2) analysirte von Rochlitz.

SiO_3	Al_2O_3	MgO	Summe
36,01	63,72	Spuren	99,73

Wasserfreie Silicate mit Basen RO. Talk.

Hermann (3) untersuchte einen grünlich-weifsen, in dünnen Blättchen vollkommen durchsichtigen Talk (I.) von Roschkina im District Slatoust am Ural, und Delesse (4) den Talk, welcher in grünlich-weifsen durchscheinenden Blättchen im Euphotid von Odern (in den Vogesen) eingemengt vorkommt (II.).

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	NiO	CaO	MgO	CO_2	HO	Summe
I.	59,21	—	2,14	—	0,12	—	34,42	2,50	1,00	99,39
II.	59,61	0,81	3,95	0,56	—	2,88	28,41	—	3,78	100,00

Hermann berechnet aus seiner Analyse die Formel 8 MgO, 9 (SiO_3, CO_2). Nach Rammelsberg ist dieselbe 4 MgO, 3 SiO_3 = MgO, SiO_3 + 3 MgO, 2 SiO_3 (5). — In dem Talk von Odern ist das Sauerstoffverhältnifs von RO : SiO_3 = 1 : 2,416 = 5 : 12. Nimmt man den Wassergehalt als wesentlich an, so ist dessen Formel = 4 (RO, SiO_3) + RO, HO. Delesse giebt die Formel 3 (RO), 2 SiO_3. — Eine eigenthümliche schalig-stängliche Varietät von Talk von Kraubat in Steyermark hat Haidinger (6) beschrieben.

(1) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 214. — (2) Schweigg. Journ. LXVI, 16. — (3) J. pr. Chem. XLVI, 232. — (4) Ann. min. [4] XVI, 333. — (5) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 219. — (6) Wien. Acad. Ber., 5. Heft, 104.

Speckstein.

Hermann (1) hat gefunden, dafs der Speckstein von Wunsiedel, in welchem Lychnell, gleichwie in den von ihm untersuchten Specksteinen von anderen Fundorten, kein Wasser fand, beim Glühen im Windofen 5,6 pC. Wasser giebt. Da die älteren Analysen ebenfalls ähnliche Quantitäten Wasser gaben, andrerseits aber Lychnell einen so grofsen Gehalt nicht hätte übersehen können, so nimmt Hermann an, dafs es sowohl ganz wasserfreie Specksteine, als auch solche von verschiedenem Wassergehalte gebe, was bei diesem pseudomorph gebildeten Mineral nicht anders zu erwarten ist (2). Das Sauerstoffverhältnifs von $MgO : SiO_3$ im wasserfreien Speckstein nimmt Hermann $= 5 : 12 = 3 : 7,2$ an, während Rammelsberg (3) dasselbe nach einer Zusammenstellung der zuverlässigsten Analysen $= 3 : 8$ setzt und hiernach die Formel $9 MgO, 8 SiO_3 = 3 MgO, 2 SiO_3 + 6 (MgO, SiO_3)$ bildet.

(Pyroxen.) Wollastonit.

Rammelsberg (4) analysirte blättrigen seidenglänzenden, dem Tremolit sehr ähnlichen Wollastonit, welchen Hartig bei Harzburg am Harz entdeckte (I). Diesem Wollastonit ganz gleich ist auch der aus dem körnigen Kalkstein von Auerbach an der Bergstrafse, wovon Winckler (5) eine Analyse (II) gemacht hat.

	SiO	CaO	MgO	Fe_2O_3; Mn_2O_3	Glühverlust	Summe
I.	53,01	44,91	1,04	Spuren	1,59	100,55 *)
II.	53,00	45,40	Spuren	0,60	1,00	100,00 †)

*) Nebst Spuren von Al_2O_3. — †) Nebst Spuren von CO_2.

Kieselmanganspath. (Rhodonit.)

Hermann (6) untersuchte die folgenden Varietäten von Kieselmanganspath aus Nordamerika : (I) Rhodonit von Sterling in New-Jersey, von 3,63 spec. Gew. und mit den Spaltungsrichtungen des Augits; (II) Fowlerit vom gleichen Fundort; und (III) Rhodonit von Cummington, in

(1) J. pr. Chem. XLVI, 238. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1293. — (3) Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 210. — (4) Pogg. Ann. LXXVII, 265; im Ausz. Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 266. — (5) Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 317. — (6) J. pr. Chem. XLVII, 5.

Amerika als *Bisilicate of Manganese* bezeichnet. Das spec. Gew. des letzteren war = 3,42.

Kieselmanganspath. (Rhodonit.)

	SiO_3	MnO	FeO	Fe_2O_3	ZnO	CaO	MgO	HO	O u. CO_2	Summe
I.	46,48	31,52	7,23	—	5,85	4,50	3,09	1,00	—	99,67
II.	29,48	50,58	—	13,22	—	—	—	3,17	3,55	100,00
III.	48,91	46,74	—	—	—	2,00	2,35	—	—	100,00

Der Rhodonit von Sterling giebt das Sauerstoffverhältnifs von RO : SiO_3 = 1 : 1,96 = 1 : 2, ist also Mangan-Augit. Den Fowlerit betrachtet Hermann als in Zersetzung begriffenen Mangan-Augit. Der Rhodonit von Cummington giebt obiges Sauerstoffverhältnifs = 8 : 17,13 = 1 : 2,14. Hermann setzt dasselbe = 4 : 9, und betrachtet das Mineral gleich Thomson's *Sesquisilicate of Manganese* von Stirling, welches nach einem Prisma von 123° 30′ spaltbar ist, als Mangan-Amphibol.

Diopsid.

Einen thonerdefreien Augit aus Brasilien von 3,37 spec. Gew. hat Kussin (1) analysirt.

SiO_3	CaO	MgO	FeO	Summe
55,61	25,11	17,82	1,20	99,74

Dies entspricht genau der Formel 3 CaO, 2 SiO_3 + 3 MgO, 2 SiO_3, welche die des Diopsids ist.

Augit.

Coquand (2) analysirte zwei seither der Hornblende beigezählte radialfaserige Mineralien, wovon das eine (I) von grauer Farbe und von 3,530 spec. Gew. häufig als Gangmasse von Blei, Zink, Kupfer und Eisenerzen in der Umgegend der Rocca St. Silvestre in der Campiglia in Toskana, — das andere (II) von bouteillengrüner Farbe und von 3,462 spec. Gew. ebenfalls dort, sowie auf Elba als Gangmasse in grofser Menge vorkommt.

	SiO_3	CaO	FeO	MnO	MgO	Summe
I.	48	21	10	20	Spuren	99,0
II.	50	15	25	9	—	99,0

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : SiO_3 ist bei I = 1 : 1,80; bei II = 1 : 1,73, also nahe = 1 : 2, wefshalb Coquand diese Mineralien als Augite betrachtet (3).

(1) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 12. — (2) Bull. géolog. [2] VI, 671. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1172, Augit Nr. II. —

F. Sandberger (1) hat in einem porphyrartigen Basalt zwischen Schämberg und Härtlingen auf dem Westerwalde Augit und Hornblende in grofser Menge und deutlich krystallisirt *neben einander* gefunden. An Uralit erinnernde Verwachsungen wurden nicht darunter bemerkt.

Jeffersonit. Hermann (2) hat durch eine krystallographische und chemische Untersuchung des Jeffersonits von Sterling in New-Jersey nachgewiesen, dafs derselbe eine Varietät des Augits ist, wie schon früher von Breithaupt (3), Dana (4) und Anderen angenommen wurde. Die Form der untersuchten Krystalle war $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . 0 P . P$. Die Winkel derselben fand Hermann wie folgt : $\infty P = 87^0$; $P : P = 120^0\ 30'$; $0 P : \infty P \infty = 106^0$. Die Härte war = 5,5 und das spec. Gew. = 3,31. Die Analyse gab:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	ZnO	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
49,91	1,93	10,53	7,00	4,39	15,48	8,18	1,20	98,62

welche Zahlen zu dem bekannten Sauerstoffverhältnifs des Augits 1 : 2 führen.

Diallag. Delesse (5) untersuchte gemeinschaftlich mit Descloizeaux einen olivengrünen, in dünnen Blättchen durchsichtigen und vor dem Löthrohr sehr schwer schmelzbaren Diallag aus dem Euphotid von Odern im Ober-Elsafs. Aufser den bekannten vollkommenen und perlmutterglänzenden Spaltungsflächen fanden sie daran noch 3 andere unvollkommene, nach $(\infty P \infty)$ und $0 P$ des Augits und nach einem verticalen Prisma. Letztere schneiden die vollkommenen, parallel $\infty P \infty$ liegenden Spaltungsflächen unter Winkeln von 152°, woraus für das Spaltungsprisma der Winkel von 124° (im klinodiagonalen Hauptschnitt) folgt, wie bei der Hornblende, wefshalb Delesse diesen Diallag

(1) Pogg. Ann. LXXVI, 111. — (2) J. pr. Chem. XLVII, 12; im Ausz. Rammelsberg's Handw. 4. Suppl., 111. — (3) Breithaupt's Handb. III, 585. — (4) Dana's System of Mineralogy, 2. Edit., 365. — (5) Ann. min. [4] XVI, 331; im Ausz. Compt. rend. XXX, 149.

als eine Varietät des Uralit betrachtet. Delesse giebt nicht mit Bestimmtheit an, ob deutliche Krystalle von der Form des Augits vorkommen, wie aus seiner Angabe, dafs die Hauptspaltungsrichtung dem Winkel von 87° des Augits gegenüber liege, zu folgen scheint. — Die Analyse, von Delesse ausgeführt, zeigt ebenfalls die Verwandtschaft mit der Hornblende an.

Diallag.

SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
49,30	5,50	0,30	0,48	0,51	15,43	17,61	0,85	98,93

(Amphibol.) Hornblende.

Delesse untersuchte auch zwei Varietäten von Hornblende aus Diorit in den Vogesen. Die eine (I), aus dem Diorit vom Pont St. Jean bei St. Maurice (1), bildet sehr faserige, schön grüne und unter Winkeln von 124° spaltbare Blättchen von 3,059 spec. Gew.; dünne Blättchen sind durchsichtig. Die zweite (II), aus dem Diorit von Faymont (2), ist schwarz und blättrig, findet sich aber auch in deutlichen Krystallen. — Eine Hornblende von Zsidovácz in Ungarn (III), von 3,136 spec.Gew., ist von Kussin (3), eine andre von Haavi auf Fillefjeld (IV) von Suckow (4) analysirt worden.

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
I.	50,04	8,95	0,24	9,59	0,20	11,48	18,02 *)	0,08	0,81	0,59	100,00
II.	41,99	11,86	—	22,22	—	9,55	12,59 *)	1,32		0,47	100,00
III.	46,01	10,49	—	10,03	3,46	13,80	15,09	—	—	—	98,88
IV.	45,37	14,81	—	8,74	1,50	14,91	14,33	—	—	—	99,66

*) In I. und II. wurde die Magnesia nicht direct bestimmt.

Byssolith.

Kenngott (5) hat den Byssolith krystallographisch untersucht, und an den haarfeinen Nädelchen aus Tyrol deutlich die Flächen ∞P, $\infty P \infty$ und $(\infty P \infty)$ unterschieden. Er konnte selbst eine Messung ausführen, welche $\infty P = 124^\circ 21'$, wie bei der Hornblende, ergab. Die Nädelchen des Byssoliths von St. Gotthard erkannte er als Combinationen $\infty P \,.\, (\infty P \infty)$.

(1) Ann. min. [4] XVI, 339. — (2) Ann. min. [4] XVI, 359. — (3) Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 102. — (4) Suckow, die Verwitterung im Mineralreich, 1. Heft, 143; im Ausz. Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 102. — (5) Kenngott's min. Untersuchungen, 1. Heft, 5 und 77.

Boltonit.

Nach B. Silliman d. j. (1) ist das von Shepard nach dem Fundorte Bolton in Massachusets benannte Mineral (2) verschieden von Thomson's *Silicate of Magnesia* (2), mit welchem es seither für identisch gehalten wurde. Der ächte Boltonit ist körnig, glasglänzend, bleigrau, und wird an der Luft allmälig gelb, was nach Saemann, von welchem Silliman das Material zur Analyse erhielt, von der Oxydation beigemengten Magneteisens herrührt(?). Die Härte ist = 5,5, das spec. Gew. = 3,008. Die gelbe Varietät gab

SiO_3	Al_2O_3	MgO	FeO	CaO	Summe
46,062	5,667	38,149	8,682	1,516	100,026

Silliman stellt hiernach die Formel 2 RO, (SiO_3, Al_2O_3) auf.

Thomson's Analyse hatte 56,64 SiO_3, 36,52 MgO, 2,46 Fe_2O_3 und 6,07 Al_2O_3 gegeben.

Chrysolith.

Beck (I) und Hermann (II) analysirten einen durchsichtigen olivengrünen Chrysolith von 3,39 bis 3,43 spec. Gew., welcher in derben Stücken bei Syssersk am Ural in Talkschiefer eingewachsen vorkommt (3).

	SiO_3	MgO	FeO	NiO	Summe
I.	39,208	44,064	17,445	—	100,717
II.	40,04	42,60	17,58	0,15	100,37

Olivin.

Baumann (4) untersuchte unter Rammelsberg's Leitung einen schon etwas verwitterten bräunlichen Olivin aus Basalt von Bollenreuth am Fichtelgebirge (I), und Rammelsberg (5) selbst analysirte den Olivin aus dem Basalt von Engelhaus bei Karlsbad (II).

	SiO_3	MgO	FeO	Summe
I.	44,69	40,92	14,22	99,83
II.	39,34	45,81	14,85	100,00

(1) Sill. Am. J. [2] VIII, 391; im Ausz. Phil. Mag. [3] XXXV, 462; J. pr. Chem. XLIX, 205; Pharm. Centr. 1850, 229. — (2) Vergl. Shepard's Treatise on Mineralogy 78, sowie Dana's System of Mineralogy, 2. Edit., 345 und Dufrenoy's Mineralogie III, 545. — (3) J. pr. Chem. XLVI, 222; im Ausz. Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 172. — (4) Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 14. — (5) Daselbst 16.

Troostit. (Willemit.)

Hermann (1) fand bei Vergleichung der naturhistorischen Eigenschaften des Troostits mit denen des Willemits von Sparta in Nordamerika, dafs dieselben im Wesentlichen übereinstimmen. Die chemische Untersuchung eines Troostits von 4,02 spec. Gew. bestätigte es, dafs letzterer eine stark manganhaltige Varietät des Willemits ist.

SiO_3	ZnO	MnO	MgO	FeO	Glühverlust	Summe
26,80	60,07	9,22	2,91	Spur	1,00	100,00

Das Mineral hat hiernach die Formel 3 (ZnO, MnO, MgO), SiO_3.

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3 und RO. Epidot. (Pistazit; Thulit.)

Baer (2) analysirte den Pistazit von Bourg d'Oisans (I a und b), und Berlin (3) den Thulit von der Eisengrube Klodeberg bei Arendal (II). Der letztere war derb und besafs ein spec. Gew. von 3,34.

	SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	CaO	MgO	NaO	VO_3	HO	Summe
Ia.	37,78	16,03	21,75	—	23,86	0,47	—	—	—	99,89
b.	—	15,91	20,74	—	23,06	0,74	0,41	—	—	—
II.	40,28	1,54	31,84	0,95	21,42	0,66	—	0,22	1,32	98,24

Bei Ia wurde mit kohlens. Natron und bei Ib mit Fluorwasserstoff aufgeschlossen. Bei II. wurden die Alkalien nicht bestimmt. — Die Analysen beider Epidote führen zu dem Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 2 : 3.

Rammelsberg (4) hat das Detail seiner im vorigen Jahresbericht, S. 1176 erwähnten neuen Analyse des grünen Epidots von Arendal mitgetheilt, wodurch er nachweist, dafs seine frühere Analyse (5) richtig ist und dafs dieser Epidot weder Eisenoxydul enthält, welches Hermann bei seinen Analysen (6) fand, noch ein anderes Sauerstoffverhältnifs giebt, als das oben angeführte, allge-

(1) J. pr. Chem. XLVII, 9; im Ausz. Rammelsberg's Handwörterb., 4. Suppl., 114. — (2) Polyt. Centralblatt 1849, Nr. 25; Arch. Pharm. [2] LVII, 274; im Ausz. J. pr. Chem. XLVII, 461. — (3) Pogg. Ann. LXXVIII, 414. — (4) Pogg. Ann. LXXVI, 95. — (5) Rammelsb. Handw., 2. Suppl., 48. — (6) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, Tabelle zu S. 1175, Nr. 4 u. 7.

Epidot. (Pistazit; Thulit.) mein für die Epidote angenommene. Zwei Versuche mit ungeglühtem Mineral, wobei dasselbe durch Schmelzen mit Boraxglas aufgeschlossen und die Lösung in Salzsäure mit metallischem Kupfer gekocht wurde, gaben 15,207 und 15,98 pC. Eisenoxyd; zwei andere Versuche, wobei das geglühte Mineral durch Salzsäure zersetzt wurde, gaben 16,11 und 16,44 pC. Eisenoxyd. Nach Abscheidung des Eisenoxyds aus der Lösung des geglühten Minerals in Salzsäure durch kohlens. Baryt konnte mittelst Goldchlorid kein Eisenoxydul nachgewiesen werden. — Die vollständige Analyse gab :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
38,76	20,36	16,35	23,71	0,44	2,00	101,62

woraus obiges Sauerstoffverhältnifs = 1 : 2,08 : 2,92, also = 1 : 2 : 3 folgt. — Rammelsberg zeigte aufserdem, dafs auch alle Analysen Hermann's, sowohl der Epidote als auch des Bucklandits, zu diesem und keinem andern Sauerstoffverhältnifs führen, wenn man den unvermeidlichen Fehlern bei den Analysen so wie dem Umstande Rechnung trägt, dafs die von Hermann angewandte Methode, den Oxydationsgrad des Eisens zu bestimmen, keine scharfen Resultate liefern konnte.

Orthit. Rammelsberg (1) hat das Resultat einer schon vor längerer Zeit von ihm ausgeführten Analyse des Orthits von Miask (spec. Gew. = 3,647) mitgetheilt, nachdem er aus den damals gefundenen 16,13 pC. Eisenoxyd den Gehalt an Eisenoxydul unter Zugrundlegung von Hermann's letzter Analyse (2) berechnet hatte (I). — Er hat aufserdem den Gehalt an beiden Oxydationsstufen des Eisens in einer von Scheerer erhaltenen Probe Orthit von Hitteroën, von 3,546 spec. Gew., direct bestimmt, und darnach Scheerer's letzte Analyse dieses Orthits (3) corrigirt (II). Bei zwei Versuchen erhielt er 7,93 und 8,07 pC. Eisenoxyd.

(1) Pogg. Ann. LXXVI, 96; im Ausz. Rammelb. Handw., 4. Suppl., 174. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1176, Analyse Nr. II. — (3) Pogg. Ann. LXI, 636.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CuO	CeO u. LaO	YO	CaO	MgO	KO	HO	Summe
I.	34,08	16,86	7,35	7,90	0,13	21,38	—	9,28	0,95	—	1,32	99,25
II.	33,81	13,04	8,16	8,30	—	20,50	1,45	9,42	0,38	0,67	8,38	99,11

Orthit.

Beide Orthite stimmen hiernach, abgesehen vom Wassergehalt, mit einander überein und führen zu der von Hermann (1) für den Orthit von Miask aufgestellten Formel 3 RO, SiO_3 + R_2O_3, SiO_3 (ohne das Wasser).

Rammelsberg glaubt, dafs auch die Orthite von Werchoturje, Stockholm und von Fillefjeld dieselbe Zusammensetzung haben, und hält sie alle für ursprünglich wasserfrei.

Idokras. (Vesuvian.)

Rammelsberg (2) theilte auch die Resultate von dreien schon vor einiger Zeit ausgeführten Analysen des Vesuvians von Kongsberg mit. Zu Analyse Nr. I diente krystallisirtes, zu Nr. II und III derbes, anscheinend schon etwas zersetztes Mineral von 3,384 spec. Gew.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
I.	37,24	16,80	7,21	33,60	5,26	0,22	100,33
II.	38,26	15,13	8,38	34,14	3,68	0,41	100,00
III.	38,39	13,84	9,98	33,76	3,81	0,41	100,19

Bei einem besonderen Versuch wurden in dem derben Mineral 9,48 pC. Eisenoxyd und 0,45 pC. Eisenoxydul gefunden. — Die Analysen führen zu der Formel des Granats. Vergl. den Jahresbericht für 1847 und 1848, S. 1178.

Granat. (Almandin; Melanit.)

A. Besnard (3) analysirte einen ausgezeichnet schön colombinrothen Almandin von 4,2 spec. Gew. von Albernreit bei Waldsassen in Baiern (I), und W. Fischer (4) einen krystallisirten Eisenoxydgranat (Melanit) von Franconia in Nordamerika (II).

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Summe
I.	38,76	21,00	—	32,05	6,43	—	3,95	102,19
II.	38,85	—	28,15	—	—	32,00	—	99,00

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1176, wo aufserdem der Versuche Rammelsberg's vorläufig erwähnt wurde. — (2) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 254. — (3) Correspondenzbl. d. zoolog. Vereins in Regensburg 1849, III, 30; im Ausz. Jahrb. Miner. 1849, 5. Heft, 563. — (4) Sill. Am. J. [2] IX, 84.

Skapolith.

Suckow (1) analysirte blaugrauen Skapolith von 2,64 spec. Gew. von Malsjö.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	Flüchtiges	Summe
48,17	28,27	2,14	19,04	2,00	99,62

(Nuttalit.)

L. Stadtmüller (2) hat unter B. Silliman d. j. Leitung den Nuttalit von Bolton in Massachusets analysirt, und gefunden, dafs er mit dem Skapolith identisch ist, was schon Hausmann (3) und Dana (4) angegeben haben. Die Analyse gab:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	KO	NaO u. MnO	HO	Summe
45,791	30,107	1,861	17,406	3,486	Spuren	1,630	100,281

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 ist = 1 : 2,99 : 4,363 = 3 : 9 : 12 wie bei Wernerit.

Feldspath. Orthoklas.

Delesse (5) analysirte graulichweifsen krystallisirten Orthoklas (I) aus einem grofsen, vom Eismeer stammenden erratischen Protogynblock im Chamounythal, und (6) fleischfarbigen krystallisirten Orthoklas (II) aus dem Pegmatit vom étang du Xénois bei Remiremont in den Vogesen. Ferner analysirte Moll (7) unter Rammelsberg's Leitung blaulichweifsen Orthoklas von Mulde bei Freiberg (III), und Rammelsberg (8) selbst einen schon etwas verwitterten Orthoklas (IV) von Auersberg am Harz. Das spec. Gew. wurde bei keinem ermittelt.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	66,48	19,06	Spur	—	0,63	Spur	10,52	2,30	—	98,99
II.	63,92	20,05		0,30	0,75	0,60	10,41	3,10	0,41	99,54
III.	65,75	17,72	—	—	0,82	—	12,05	3,66	—	100,00
IV.	66,26	16,98	0,31	—	0,43	0,11	14,42	0,20	1,29	100,00

(1) Suckow, Verwitterung im Mineralreich, 1. Heft, 138; im Ausz. Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 203. — (2) Sill. Am. J. [2] VIII, 394; im Ausz. Phil. Mag. [3] XXXV, 464; J. pr. Chem. XLIX, 207; Pharm. Centr. 1850, 230. — (3) Hausmann's Lehrbuch I, 621. — (4) Dana's System of Mineralogy, 2. Edit., 358. — (5) Bull. géol. [2] VI, 232; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXV, 114; Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 188; Phil. Mag. [3] XXXIV, 234. — (6) Ann. min. [4] XVI, 99; im Ausz. Compt. rend. XXIX, 24; Arch. ph. nat. XI, 318; J. pr. Chem. XLVII, 460. — (7) Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 69. — (8) Daselbst, 70.

Albit.

G. Brush und C. Weld (1) analysirten auf B. Silliman d. j. Veranlassung einen seither für Indianit gehaltenen graulichweifsen, körnigen, dolomitähnlichen Albit von 2,619 spec. Gew., welcher die Flamme nicht gelb färbt und die ungewöhnlich grofse Härte von 7 bis 7,25 besitzt, die er nach Silliman gleich dem Indianit (vergl. S. 751) seinem Zusammenvorkommen mit Korund verdankt. Die von Brush analysirte Probe (I) stammte von Lancaster County in Pennsylvanien, die von Weld analysirte (II) von Unionville in Chester County, Pennsylvanien. — Dasselbe Mineral von zwei anderen Fundorten, Wetchester (III) und Wilmington (IV) in Pennsylvanien, wurde schon 1842 von Boye und Booth gemeinschaftlich untersucht (2).

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	66,65	20,78	—	2,05	0,52	—	9,36	—	99,36
II.	66,85	21,88	—	1,78	0,48	—	8,78	0,48	100,25
III.	67,72	20,54	Spur	0,78	0,34	0,16	10,65	—	100,19
IV.	65,46	20,74	0,54	0,71	0,74	1,80	9,98	—	99,97

Oligoklas.

Delesse (3) fand neben dem Orthoklas des Protogyns vom Eismeer auch Oligoklas. Derselbe ist meistens weifs oder grünlich und matt, besitzt die bekannte Zwillingsstreifung und ein spec. Gew. von 2,633. Zur Analyse (I) wurden ausgesucht reine Krystalle genommen. — Zum Oligoklas stellt Delesse (4) wegen des Kalkgehaltes und des etwas hohen spec. Gew. von 2,686 auch den feldspathartigen Gemengtheil des Porphyrs von Schirmeck in den Vogesen (II), obgleich derselbe das Sauerstoffverhältnifs des Albits bei der Analyse gab. Die Alkalien und die Magnesia sind von Delesse nicht direct bestimmt worden.

(1) Sill. Am. J. [2] VIII, 389; im Ausz. Phil. Mag. [3] XXXV, 484; Pharm. Centr. 1850, 228. — (2) Proceedings of the American phil. soc. II, 190; Phil. Mag. [3] XXXVI, 319. — (3) Bull. géol. [2] VI, 234; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXV, 114; Phil. Mag. [3] XXXIV, 234; Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 188. — (4) Ann. min. [4] XVI, 363.

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
I.	63,25	23,92	3,23	0,32	6,88	2,31	—	99,91
II.	65,74	18,49	4,17		10,60		1,00	100,00

Andesin.

Delesse (1) hat den Andesin auch im Diorit von Faymont in den Vogesen gefunden (2). Das Mineral erscheint darin in gelblichweifsen, sternförmig gruppirten Blättchen, öfters auch in ziemlich dicken Krystallen. Der Alkaligehalt wurde bei der Analyse nicht direct bestimmt.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO und KO	HO	Summe
59,38	25,57	6,50	7,30	1,25	100,00

Nebst Spuren von Eisenoxyd.

Labrador.

Delesse hat den zum Labrador gehörigen oder damit nächst verwandten Gemengtheil aus folgenden Felsarten untersucht : (I) aus dem Euphotid vom Mont Genèvre in den Alpen (3) (Saussure's Jade, Beudant's Saussurit), zähe und undeutlich spaltbare, zwillingsmäfsig verwachsene, fettglänzende Blättchen darstellend, von grünlichweifser Farbe und von 2,8 bis 3,0 spec. Gew. und als feines Pulver unter Aufquellen von Säuren zersetzbar; — (II) aus dem Mandelsteinporphyr von Oberstein an der Nahe (4), in farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Kryställchen von 2,642 spec. Gew.; — (III) aus dem Diorit vom Pont Jean bei St. Maurice am Fufse des Ballon d'Alsace (5); — (IV) aus dem Euphotid von Odern im Ober-Elsafs (6). — Die beiden letzteren sind grünlich weifs, fettglänzend und mit feiner Zwillingsstreifung versehen. Nr. I und IV zeigten nach dem Glühen unter dem Mikroscop feine Talkblättchen und Theilchen eines serpentinartigen Minerals. Alle brausten mit Säuren etwas auf. — Zum Labrador dürfte auch ein von Deville (7) analysirter, schon sehr zersetz-

(1) Ann. min. [4] XVI, 357. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1183. — (3) Bull. géol. [2] VI, 547; Ann. min. [4] XVI, 289 im Ausz. Arch. ph. nat. XII, 325. — (4) Ann. min. [4] XVI, 512. — (5) Ann. min. [4] XVI, 342; im Ausz. Compt. rend. XXX, 176. — (6) Ann. min. [4] XVI, 324; im Ausz. Compt. rend. XXX, 148. — (7) Bull. géol. [2] VI, 410.

Labrador.

ter Feldspath (V) von Rothenbrunn bei Schemnitz gehören, welcher nach Deville ursprünglich Andesin gewesen sein soll, dessen Kalk und Kieselsäure zum Theil gegen Wasser und Kohlensäure ausgetauscht worden seien.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	CO_2	HO	Summe
I.	49,73	29,65	—	0,85	11,18	0,56	0,24	4,04	3,75		100,00
II.	53,89	27,66	0,97	—	8,28	—	1,28	4,92	3,00		100,00
III.	53,05	28,66	—	0,90	6,37	1,51	2,80	4,12	2,40		99,81
IV.	55,23	24,24	1,11	—	6,86	1,48	3,03	4,83	3,05		99,83
V.	53,92	26,69	—	1,08	6,98	1,68	1,20	4,02	2,93	1,40	99,90

Setzt man den Sauerstoff der Thonerde hier überall = 3, so ist der Sauerstoff der Kieselsäure bei I = 5,70, bei II = 6,68, bei III = 6,30, bei IV = 7,54 und bei V = 6,87, also überall nahe = 3 : 6, wie es die Formel des Labrador verlangt.

Glaukolith.

Giwartowsky (1) analysirte den Glaukolith vom Baikalgebirge. Das Mineral war von gelbgrünem Glimmer umschlossen und damit verwachsen, und das spec. Gew. war = 2,65. Giwartowsky's Beschreibung des Minerals bringt nichts Neues.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	FeO	NaO	KO	HO	Summe
50,49	28,12	11,31	2,67	0,59	0,39	3,10	1,00	1,78	99,45

Diefs ist fast genau dieselbe Zusammensetzung wie sie Bergemann (2) fand.

Lepolit.

Hermann (3) hat den Lepolit (4) von Lojo (I) und von Orijärwfi in Finnland (II) untersucht und gefunden, dafs derselbe die Zusammensetzung des Anorthit's hat, sich aber dadurch von ihm unterscheidet, dafs er zu den links geneigten Feldspathen gehört. — Die Messung der ziemlich grofsen durchsichtigen, fast farblosen und glasglänzenden Krystalle ergab $\infty' P : \infty P' = 120^0\ 30'$ im brachydiagonalen Hauptschnitt, und die Neigung von 0 P zur

(1) Bull. de la soc. imp. d. Nat. de Moscou XXI, 548; im Ausz. J. pr. Chem. XLVII, 380. — (2) Pogg. Ann. IX, 267. — (3) J. pr. Chem. XLVI, 387; im Ausz. Arch. ph. nat. XI, 315; Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 140. — (4) Vergl. Breithaupt's Handb. d. Min. III, 530.

Lepolit. Hauptaxe = 64° 30′. Spaltbarkeit fand sich nach 0 P und ∞ P̌ ∞. Die Härte ist = 6 und das spec. Gew. = 2,75 bis 2,77. Das Mineral ist nur an den Kanten schmelzbar zu durchsichtigem Glas; von concentrirten Säuren wird es als feines Pulver zersetzt. Die Analyse gab:

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	Glühverlust	Summe
I.	42,80	35,12	1,50	14,94	2,27	1,60	1,56	99,69
II.	42,50	33,11	4,00	10,87	5,87	1,69	1,50	99,54

Nach Hermann gehören Amphodelit, Bytownit, Latrobit und Indianit entweder zu Lepolit oder zu Anorthit, da sie gleiche Zusammensetzung und Form mit Anorthit haben, es aber noch zu ermitteln ist, ob sie links oder rechts geneigt sind (1).

Lindsayit. Hermann (2) untersuchte den schon früher von Komonen analysirten Lindsayit (Linseit) von der Lindsay-Grube zu Orijärwfi in Finnland. Nach Hermann's Zeichnung ist seine Krystallform der des Anorthits ähnlich. Grofse Krystalle sind stets rauh, gekrümmt, zerklüftet, und von Kupferkies, Eisenkies und Magnetkies durchwachsen. An kleinen Krystallen, welche öfters glänzend sind, bestimmte Hermann ∞ P = 120°, und die Neigungen von 0 P, — P ∞, 2 P ∞ und — 2 P ∞ zur Hauptaxe = 65°, 64° 30′, 23° und 35°. Die Neigung von 0 P : (∞ P ∞) konnte wegen Krümmung dieser Flächen nicht bestimmt werden, auch zeigte sich Spaltbarkeit nur nach 0 P und zwar nur nach dem Glühen. — Der Bruch ist splitterig, die Härte = 4, das spec. Gew. = 2,83, die Farbe aufsen schwarz, innen schmutzig pfirsichblüthroth oder bläulich grau. Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral schwer an den Kanten. Von Säuren wird es nicht zersetzt. Die Analyse gab:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
42,22	27,55	6,98	2,00	8,85	3,00	2,53	7,00	100,13

(1) J. pr. Chem. XLVI, 390. — (2) J. pr. Chem. XLVI, 393; XLVIII, 254; im Ausz. Arch. ph. nat. XI, 315.

Lindsayit.

nebst Spuren von Fluor und Phosphorsäure. — Hermann hält den Wassergehalt für ursprünglich, und bildet nach dem Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 1 : 3 : 4 : 1 die Formel RO, SiO_2 + R_2O_3, SiO_2 + HO = 3 RO, SiO_3 + 3 (R_2O_3, SiO_3) + 3 HO, wonach der Lindsayit Lepolit, oder Anorthit mit Krystallwasser wäre. Breithaupt (1) und Rammelsberg (2) halten aber eben wegen des Wassergehaltes und wegen der Beschaffenheit, insbesondere der gröfseren Krystalle, das Mineral mit Recht für eine Pseudomorphose.

Indianit. (Anorthit.)

Brush (3) analysirte unter B. Silliman d. j. Leitung ächten indischen Indianit. Derselbe war körnig, blafsroth, stellenweise grau oder schwärzlich, besafs eine Härte von 7 bis 7,25 und ein spec. Gew. von 2,668 (vergl. S. 747). Vor dem Löthrohr schmolz er nicht; mit kalter Salzsäure digerirt gelatinirte er vollkommen. Die Analyse gab:

SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	Summe
42,09	38,89	15,78	4,08	100,84

nebst Spuren von Eisenoxyd. Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 ist = 1 : 3,2 : 4,0, also genau das des Anorthits, zu welchem er auch nach den von Brooke angegebenen Spaltungswinkeln von 95° 15′ und 84° 45′ gehört.

Hyposklerit.

Hermann (4) untersuchte den Hyposklerit (5). Die Messung ergab $0P : \infty\breve{P}\infty = 87°$; $0P : \infty'P = 114° 30'$; $\infty P : \infty P = 119°$ im brachydiagonalen Hauptschnitt. Das spec. Gew. ist = 2,66 und die Härte = 5,5. Vor dem Löthrohr ist das Mineral nur an den Kanten schmelzbar zu Email. Die Analyse gab:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CeO, LaO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
56,43	21,70	0,75	0,89	2,00	4,83	3,39	2,65	5,79	1,87	99,80

(1) J. pr. Chem. XLVII, 236. — (2) Rammelsberg's Handwörterb., 4. Suppl., 143. — (3) Sill. Am. J. [2] VIII, 391; im Ausz. Phil. Mag. [3] XXXV, 486; Pharm. Centr. 1850, 229. — (4) J. pr. Chem. XLVI, 396; im Ausz. Arch. ph. nat. XI, 315; Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 110. — (5) Vergl. Breithaupt's Handb. d. Min. III, 512.

Die Analyse führt zu dem bei den Feldspathen bisher noch nicht vorgekommenen und von Hermann selbst noch nicht als sicher betrachteten Sauerstoffverhältnisse von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 2 : 3, wonach der Hyposklerit die Formel 3 RO, 2 SiO_3 + 2 (R_2O_3, 2 SiO_3) hätte.

Glimmer. Kaliglimmer.

Kussin (1) analysirte zweiaxigen Glimmer von 2,817 spec. Gew. von Zsidovácz in Ungarn (I); Rammelsberg (2) silberweifsen Glimmer von 2,831 spec Gew. von unbekanntem Fundorte (II). — Delesse untersuchte zwei Varietäten; die eine (III) aus dem Pegmatit von Ceux bei St. Etienne in den Vogesen (3), die andere (IV) aus einem vom Eismeer stammenden Protogynblock im Chamounythal (4). Der Glimmer von Ceux ist silberglänzend, graulichweifs, bei durchfallendem Lichte lilafarbig und hat ein spec. Gew. von 2,804 bis 2,817; vor dem Löthrohr schmilzt er schwerer als Lepidolith, und wird nach dem Glühen nicht von Säuren angegriffen. Der Glimmer aus dem Chamounythale ist dem Chlorit ähnlich, und bildet dunkelgrüne, schwierig nach der Basis spaltbare, sechsseitige Prismen, mit schief gegen die Basis geneigten Kanten; vor dem Löthrohr ist er sehr schwer schmelzbar; von Salzsäure wird er vollkommen zersetzt; das spec. Gew. ist = 3,127.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Fl	Summe
I.	48,07	38,41	Spur	—	Spur	—	—	10,10	—	3,42	—	100,00
II.	47,84	32,36	3,06	—	—	0,29	1,28	10,25	1,55	2,43	—	99,06
III.	46,23	33,03	3,48	—	Spur	Spur	2,10	8,87	1,45	4,12 *)	—	99,28
IV.	41,22	13,92	21,31	5,03	1,09	2,58	4,70	6,05	1,40	0,90	1,58	99,78

*) Nebst etwas FlH.

Die Sauerstoffverhältnisse dieser Glimmer sind folgende:

	RO	:	R_2O_3	:	SiO_3	:	HO
I.	1	:	10,48	:	14,88	:	1,77
II.	1	:	5,9	:	9,2	:	0,8
III.	1	:	7,18	:	10,69	:	1,59
IV.	1	:	2,38	:	4,08	:	0,15

(1) Rammelsb. Handwörterb., 4. Suppl., 75. — (2) Daselbst, 75. — (3) Ann. min. [4] XVI, 100; im Ausz. Compt. rend. XXIX, 24; Arch. ph. nat. XI, 318; J. pr. Chem. XLVII, 460. — (4) Bull. géol. [2] VI, 236; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXV, 117; Phil. Mag. [3] XXXV, 234; Rammelsberg's Handwörterb., 4. Suppl., 189.

Kaliglimmer.

Rammelsberg berechnet für (I) die Formel 2 [KO, SiO_3 + 3(Al_2O_3, SiO_3)] + 3 HO, und für (II) die Formel KO, SiO_3 + 2 (Al_2O_3, SiO_3) + HO. — Für den Glimmer von Ceux (III) ergiebt sich ziemlich genau die Formel 2 (RO, SiO_3) + 5 (R_2O_3, SiO_3) + 3 HO. — Die Analyse des chloritähnlichen Glimmers vom Chamounythal entspricht annähernd der Formel 2 (2 RO, SiO_3) + 3 (R_2O_3, SiO_3), wonach derselbe zu den einaxigen Glimmern zu gehören scheint. Wollte man dem Fluorgehalt Rechnung tragen, so würde die Formel 7 (RO, SiO_3) + 3 (2 R_2O_3, SiO_3) + RFl die Zusammensetzung annähernd ausdrücken. Delesse nennt diesen Glimmer wegen seines hohen Eisengehaltes Eisenglimmer.

Emerylit.

B. Silliman d. j. erhielt von L. Smith ein mit dem Namen Emerylit bezeichnetes glimmerähnliches Mineral, welches mit dem Smirgel zusammen in Kleinasien und auf Naxos vorkommt. Bei einer vorläufigen Untersuchung fand Smith (1) dafür folgende Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	Zr_2O_3	CaO	Fe_2O_3, Mn_2O_3, KO	Summe
30	50	4	13	3	100

woraus Silliman die Formel 3 RO, SiO_3 + 3 (2 R_2O_3, SiO_3) berechnete. — Bei der Untersuchung der von Smith erhaltenen kleinen Mineralprobe konnte Silliman keine Zirkonerde finden, dagegen erhielt er Wasser mit Spuren von Fluorwasserstoff.

Durch das Vorkommen des Emerylits auf die Begleiter des amerikanischen Smirgels aufmerksam gemacht, untersuchte Silliman (2) diese genauer, und fand darunter nicht allein den Emerylit, sondern auch noch drei andere neue Glimmerarten, die er Corundellit, Euphyllit und Clingmanit nennt.

Der amerikanische Emerylit findet sich in beträchtlichen Massen zu Village Green bei Aston, Chester County

(1) Sill. Am. J. [2] VII, 285. — (2) Sill. Am. J. [2] VIII, 377; im Ausz. Phil. Mag. [3] XXXV, 450; J. pr. Chem. XLIX, 195 bis 201; Pharm. Centr. 1850, 220 bis 222.

Emerylit. in Pennsylvanien. Er ist anscheinend hexagonal und so theilbar wie gemeiner Glimmer, für welchen er bisher auch gehalten wurde. Die weifsen durchsichtigen und silberartig-perlmutterglänzenden Blättchen sind unelastisch und leicht zerbrechlich. Die Härte ist = 3,5 und das spec. Gew. = 2,995. Vor dem Löthrohr leuchtet das Mineral stark und schmilzt nur schwer an dünnen Kanten. Die nachstehenden Analysen, wobei die Alkalien nicht direct bestimmt wurden, führte J. Crawe unter Silliman's Leitung aus.

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO, NaO	HO	Summe
I.	32,311	49,243	10,663	0,298	2,215	5,270	100,00
II.	31,060	51,199	9,239	0,283	2,969	5,270	100,02
III.	31,261	51,603	10,146	0,499	1,221	5,270	100,00
Mittel	31,544	50,681	10,016	0,360	2,135	5,270	100,00

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO ist nach dem Mittel = 2,63 : 18 : 12,45 : 3,56. Silliman setzt dasselbe = 3 : 18 : 12 : 3, und giebt darnach die Formel 3 RO, SiO_3 + 3 (2 R_2O_3, SiO_3) + 3 HO.

Corundellit. Der im Aeufseren dem Emerylit sehr ähnliche Corundellit kommt mit Korund und Smirgel zu Unionville, Chester County in Pennsylvanien, in scheinbar hexagonalen, weifslichgelben, breitblättrigen und spröden Massen vor, welche öfters von Korund durchwachsen sind. Seine Härte ist = 3,5, das spec. Gew. = 3. Im Uebrigen verhält er sich wie der Emerylit. — Die Analyse ward von Crooke ausgeführt.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	KO	NaO	HO und wenig Fl	Summe
35,708	53,131	7,271	1,224	0,413	2,303	100,050

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO ist hier = 1,05 : 12 : 8,31 : 0,89. Silliman setzt dasselbe = 1 : 12 : 9 : 1, und stellt hiernach die Formel RO, SiO_3 + 2 (2 R_2O_3, SiO_3) + HO auf. Er glaubt, dafs der Corundellit vielleicht mit Margarit identisch sei.

Euphyllit. Der Euphyllit findet sich ebenfalls zu Unionville, mit schwarzem Turmalin zusammen. Er ist aufsen graulich oder seegrün und schwach perlmutterglänzend, auf den

sehr vollkommenen Spaltungsflächen aber weifs und sehr stark perlmutterglänzend, vielleicht stärker als Heulandit. Die sehr zerbrechlichen Blättchen sind vollkommen durchsichtig. Die Härte ist = 3 und das spec. Gew. = 2,963. Vor dem Löthrohr blättert sich das Mineral auf, leuchtet stärker als Emerylit und Corundellit, und schmilzt an den Kanten. Die Analyse, von Crooke ausgeführt, gab:

Euphyllit.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	HO	Summe
39,042	51,378	3,193	1,088	0,871	4,593	100,165

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO ist = 1,17 : 18 : 15,52 : 3,06 = 1 : 18 : 15 : 3, und führt zu der Formel RO, SiO_3 + 2 (3 R_2O_3, 2 Si O_3) + 3 HO.

Clingmanit.

Der Clingmanit, von Clingman gefunden, kommt mit Korund in Nordcarolina vor. Silliman läfst es unentschieden, ob derselbe als neu zu betrachten sei, da die in seinem Besitz befindliche Probe zu einer genauen Untersuchung nicht hinreichte. Die Härte ward = 3 und das spec. Gew. = 2,94 bis 3,008 gefunden. Hinsichtlich der übrigen Eigenschaften stimmt er nahe mit den vorigen Mineralien überein. Eine Analyse gab 36,369 pC. SiO_3, 42,373 Al_2O_3, 10,141 CaO, 4,462 MgO, 1,448 HO und ungefähr 5 pC. NaO.

Zirkonerde, die Smith angiebt, sowie Lithion und Borsäure wurden in keinem dieser Mineralien gefunden; Fluor aber, obgleich nur in geringer Quantität, in allen.

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3. Thon.

Leonhardt (1) analysirte unter Rammelsberg's Leitung den gelbbraunen Thon, aus welchem die heifsen Quellen von Natschika auf Kamtschatka austreten. Bei der Digestion mit Salzsäure hinterläfst derselbe 64,37 pC. Unlösliches. — Nr. I ist die Analyse des löslichen Theils, Nr. II die des unlöslichen.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	HO	Summe
I.	—	8,64	8,23	1,51	0,84	17,03	36,25
II.	51,41	8,76	4,60	1,09	0,06	—	65,92

(1) Rammelsberg's Handwörterbuch, 4. Suppl., 222.

Halloysit. Eine zum Halloysit gehörige amorphe, fettig anzufühlende weifse Masse von einem Braunsteingang am Rumpelsberg bei Elgersburg wurde in Rammelsberg's (1) Laboratorium analysirt, und gab annähernd die Zusammensetzung des Kaolin's : 3 Al_2O_3, 4 SiO_3 + 6 HO.

SiO_3	Al_2O_3	CaO, MgO	HO	Summe
47,33	40,23	1,44	12,36	101,36

Allophan. Schnabel (2) untersuchte einen weifslichen bis grünen und durch hohen Gehalt an Kupferoxyd ausgezeichneten Allophan von 2,02 spec. Gew. aus dem Kieselschiefer von Guldhausen (Anal. I und II), und B. Silliman d. j. (3) untersuchte den Allophan, welcher den Gibbsit (vergl. diesen) zu Richmond überzieht (Anal. III). Der letztere bildet durchscheinende, zuweilen aber vollkommen durchsichtige und farblose glasartige Krusten von schuppig-blättrigem Gefüge.

	SiO_3	Al_2O_3	MgO	CuO	HO	Summe
I. *)	24,19	25,80	—	13,71	35,49	99,19
II. *)	19,41	26,77	—	18,97	34,72	99,87
III.	22,65	38,76	2,83	—	35,24	99,48

*) Nebst Spuren von Eisenoxyd und Kohlensäure.

Rammelsberg zeigte, dafs sich der Allophan von Guldhausen als ein Gemenge von 3 Al_2O_3, 2 SiO_3 + 15 HO mit 3 CuO, SiO_3 + 12 HO betrachten lasse. Für den Allophan von Richmond berechnet Silliman nach Abzug der Magnesia ebenfalls die erstere von Gerhardt für den Allophan von Gräfenthal aufgestellte Formel.

Smectit. Jordan (4) analysirte den Smectit von Cilly in Unter-Steiermark (5). Derselbe findet sich nach Jordan auch zu Zeng in Kroatien.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	HO	Summe
51,21	12,25	2,07	4,89	2,13	27,89	100,44

(1) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 214. — (2) Daselbst, 270. — (3) Sill. Am. J. [2] VII, 416; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 619. — (4) Pogg. Ann. LXXVII, 591; im Ausz. Rammelsberg's Handwörterb., 4. Suppl., 206. — (5) Vergl. Breithaupt's Handb. d. Min. II, 344.

Rammelsberg nimmt das Eisen als Oxydul an, und giebt die Formel : 3 (RO,SiO_3) + 2 $(R_2O_3, 3\ SiO_3)$ + 25 HO.

Monrolit.

Als Monrolit bezeichnete B. Silliman d. j. (1) vorläufig ein dem Wörthit ähnliches und vielleicht damit identisches Mineral von Monroe, Orange County in New-York, wo dasselbe in Quarz mit Feldspath, Glimmer, Pinit und Magneteisen vorkommt. Es findet sich in grünen oder graugrünen, concentrisch-strahligen Gruppen, aber auch in einzelnen Krystallen, welche nach Form und Spaltbarkeit dem Sillimanit ähnlich sind, aber wegen Unebenheit der Flächen nicht gemessen werden konnten. Die Härte ist = 7,25, auf den Spaltungsflächen nur = 6. Das spec. Gew. ist = 3,076 bis 3,09. — Im Glasrohr erhitzt giebt das Mineral Wasser; vor dem Löthrohr schmilzt es nicht. — Die Analyse gab:

	SiO_3	Al_2O_3	MgO	HO	Summe
I.	40,92	56,61	0,28	3,09	100,90
II.	40,38	55,73	0,28	1,84	98,22
III.	40,38	56,81	0,28	2,79	100,26

Silliman berechnet hieraus die Formel 8 $(Al_2O_3, SiO_3) + 2\ Al_2O_3, 3\ HO$, welche 40,59 SiO_3, 56,44 Al_2O_3 und 2,97 HO fordert.

Pyrophyllit.

Sjögren (2) analysirte in Berlin's Laboratorium Pyrophyllit aus der verlassenen Eisengrube Westanå in Schonen, wo derselbe neben Eisenglimmer in einem Quarzgange vorkommt. Das spec. Gew. wurde = 2,78 bis 2,79 gefunden. Zur Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknetes Mineral angewendet.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	HO	Summe
I.	67,77	25,17	0,82	0,50	0,66	0,26	5,82	101,00
II.	65,61	26,09	0,70	0,09	0,69	0,09	7,08	100,35

(1) Sill. Am. J. [2] VIII, 385; im Ausz. Phil. Mag. [3] XXXV, 458; J. pr. Chem. XLIX, 202; Pharm. Centr. 1850, 227. — (2) Pogg. Ann. LXXVIII, 414.

Drei andere Versuche ergaben den Wassergehalt = 5,62, 5,77 und 7,29 pC. — Nach Abzug des Kalks, der Magnesia und des Manganoxyduls als Bisilikate, führt diese Analyse zu der von Rammelsberg aufgestellten Formel 2 Al_2O_3, 5 SiO_3 + 2 HO (1).

Wasserhaltige Silicate mit Basen RO. Meerschaum.

Nach L. Smith (2) findet sich der so sehr geschätzte Meerschaum aus der Ebene Eskihi-sher in Kleinasien in mehr oder weniger abgerundeten Massen unter den Rollstücken von dem benachbarten, aus Magnesia und Hornblendegesteinen bestehenden Gebirge. Er fand im Serpentin desselben Adern von fast reiner kohlens. Magnesia, die unter den Rollstücken in der Ebene nicht vorkommt, und glaubt, dafs der Meerschaum ein Umwandlungsproduct der kohlens. Magnesia durch kieselsäurehaltiges Wasser sei. Er fand Meerschaum, welcher noch mit Säuren brauste, und anderen, woran noch Serpentin safs (3).

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3 und RO. Stilbit.

Hermann (4) analysirte einen minder stark als gewöhnlich glänzenden Stilbit von 2,19 spec. Gew. vom Ilmengebirge bei Miask (I); Sjögren (5) analysirte zwei Varietäten dieses Zeoliths, die eine (II) von Gustavsberg in Jemtland, die andere (III) aus der Barbrogrube in Norwegen. Beide letztere waren vorher bei 100° getrocknet.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	NaO	HO	Summe
I.	56,31	16,25	—	1,00		7,66	1,03	17,75	100,00
II.	57,41	16,14	0,25	—	—	8,75	—	16,60	99,15
III.	58,41	16,56	—	—	—	7,89	0,54*)	16,53	99,93

*) Alkalien, Magnesia und Manganoxydul zusammen.

Sjögren erinnert daran, dafs alle bisherigen Analysen des Stilbits einen Ueberschufs von Wasser gaben. Es rührt dies daher, dafs das über Schwefelsäure getrocknete Mineral hygroscopisches Wasser zurückhält, welches erst bei 100° ausgetrieben werden kann. — Bei drei Pro-

(1) Rammelsberg's Handw., 3. Suppl., 101. — (2) Sill. Am. J. [2] VII, 286. — (3) Vergl. Bischof's chem. u. phys. Geologie I, 777 bis 782. — (4) J. pr. Chem. XLVI, 243; im Ausz. Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 215. — (5) Pogg. Ann. LXXVIII, 415.

ben eines und desselben über Schwefelsäure getrockneten Stilbits wurden 18,40, 18,10 und 18,02 pC. Wasser gefunden, während das bei 100° getrocknete 16,80, 16,61 und 16,53 pC. gab.

Laumontit.

Sjögren (1) analysirte auch einen im Aeufsern dem Aedelforsit ähnlichen rothen Zeolith von Mora Stenar in der Nähe von Upsala, wobei sich derselbe als Laumontit erwies.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	HO	Summe
51,61	19,06	2,96	12,53	14,02	100,18

Sjögren ist der Ansicht, dafs alle unter der Bezeichnung Rother Zeolith, Mehlzeolith, Aedelforsit analysirten Mineralien Laumontite in mehr oder minder reinem Zustande gewesen seien.

Stellit und Pektolith.

Dana (2) hatte die Ansicht ausgesprochen, dafs der Stellit von Bergen Hill wegen seiner übereinstimmenden äufseren Eigenschaften mit dem Pektolith identisch sei. Es wird die Richtigkeit dieser Ansicht durch die nachfolgenden Analysen bestätigt. — Die Analysen I und II des Pektoliths von Isle Royal im Obersee wurden von Whitney (3), die Analysen Nr. III und IV des Stellits unter dessen Leitung von Kendall und von Dickinson ausgeführt.

	SiO_3	CaO	NaO	Al_2O_3	HO	Summe
I.	53,45	31,21	7,37	4,94	2,72	99,69
II.	55,66	32,86	7,31	1,45	2,72	100,00
III.	54,00	32,10	8,89	1,90	2,96	99,85
IV.	55,00	32,53	9,72	1,10	2,75	101,10

Nebst Spuren von Kali in I. und III.

Dillnit und Agalmatolith.

Hutzelmann und Karafiat (4) untersuchten auf Haidinger's Veranlassung die derbe thonartige Masse, in welcher der Diaspor zu Schemnitz eingewachsen vorkommt.

(1) Pogg. Ann. LXXVIII, 415. — (2) Dana's System of Mineralogy, 2. edit., 336. — (3) Journ. Bost. Soc. Nat. Hist. 1849, 36; im Ausz. Sill. Am. J. [2] VII, 434. — (4) Haidinger's Berichte über die Mittheilungen von Freunden der Naturwissenschaften, VI, 55; Pogg. Ann. LXXVIII, 575.

Dillnit und Agalmatolith.

Es giebt davon drei Varietäten. Die erstere (I), zu Schemnitz Pimelit genannt, ist von splitterigem Bruch, fettglänzend, etwas durchscheinend, grau oder grünlich, von Härte 2,5 bis 3 und von 2,735 spec. Gew. Die zweite Varietät (II), zu Schemnitz Bildstein genannt, ist weifs, undurchsichtig, matt, von flachmuschligem bis unebenem Bruch, von Härte 3,5 und von 2,835 spec. Gew.; sie klebt schwach an der Zunge. Die dritte Varietät (III), zu Schemnitz Kollyrit genannt, ist ebenfalls weifs, undurchsichtig und matt, aber erdig und stark an der Zunge klebend; ihre Härte ist = 1,8 bis 2, ihr spec. Gew. = 2,574. — Nr. I und III wurden von Karafiat untersucht, Nr. II analysirte Hutzelmann.

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	KO und NaO	HO	Summe
I.	49,50	27,45	5,56	0,72	1,03	10,20	5,10	99,56
II.	22,40	56,40	Spur	0,44	Spur	Spur	21,13	100,37
III.	23,53	53,00	0,88	1,76	—	—	20,05	99,22

Die Varietät I erklärt Haidinger für Agalmatolith, mit welchem sie sowohl im Aeufseren als auch hinsichtlich der Zusammensetzung (nach Thomson's (1) Analyse) übereinstimmt. — Die Varietät III betrachtet Haidinger dagegen als neu und bezeichnet sie mit dem Namen Dillnit, nach dem Fundort Dilln unweit Schemnitz. Sie hat nach Haidingers Berechnung die Formel 2 Al_2O_3, SiO_3 + 4 HO. — Nr. II ist nach seiner Ansicht auch Dillnit, aber im Gemenge mit einem Thonerdehydrat von der Formel Al_2O_3, 4 HO, welches sich bei Nr. III in Form von Diaspor und von Wasser abgeschieden habe. In der That kommt der Diaspor vorzugsweise in Nr. III vor.

Pinit.

Rammelsberg (2) analysirte den Pinit von St. Pardoux.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	KO	HO	Summe
48,92	32,29	3,49	0,11	1,30	0,51	9,14	4,27	100,03

(1) Thomson Outl. I, 343; Rammelsb. Handwörterb., I, 6. — (2) Rammelsb. Handwörterb., 4. Suppl., 178.

Palagonit.

Fr. Sandberger (1) erkannte in einem von Stifft (2) für Pechstein erklärten Mineral vom Beselicher Kopf bei Obertiefenbach unweit Limburg an der Lahn Palagonit. Derselbe ist dem isländischen ganz ähnlich (3). Von Schwefelwasserstoff wird das in Wasser suspendirte feine Pulver des Minerals unter Bildung von Schwefelmetallen zersetzt. Das spec. Gew. wurde = 2,409 gefunden. Eine Analyse (4) ergab folgende Zusammensetzung:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Unlösliches	Summe
47,856	9,718	10,305	4,869	2,974	0,811	1,019	20,202	2,096	99,850

nebst Spuren von Manganoxyd. — Ein Theil der Kieselsäure ist in Form von erdigem Opal dem Mineral beigemengt. Dieselbe liefs sich nicht vorher trennen.

Hisingerit.

Hermann (5) analysirte Hisingerit (Gillingit) von einem neuen Fundorte, bei Orijervfi in Finnland, wo derselbe in derben Massen und als tropfsteinartiger Ueberzug mit Magnetkies, Eisenkies, Kupferkies und Bleiglanz zusammen vorkommt. Das Mineral ist sammtschwarz, als Pulver grünlich grau. Auf dem Bruch ist es matt, wird aber beim Angreifen glänzend. Sein spec. Gew. ist = 2,791. Von concentrirter Salzsäure wird es leicht zersezt. Die Analyse gab:

SiO_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
29,51	10,74	37,49	7,78	13,00	98,52

Hermann leitet daraus die Formel $6\,(2\,RO, SiO_2) + Fe_2O_3, 2\,SiO_2 + 12\,HO$ ab. Rammelsberg (6) nimmt dagegen das Sauerstoffverhältnifs von $SiO_3 : R_2O_3 : RO : HO = 27 : 6 : 21 : 21$ an, welchem die Formel $7\,(3\,FeO, SiO_3) + 2\,(Fe_2O_3, SiO_3) + 21\,HO$ entspricht.

(1) Sandberger's Uebersicht d. geologischen Verhältnisse von Nassau 1847, 81. — (2) Vergl. Stifft's geogn. Beschreibung v. Nassau (1831) 245. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1193. — (4) Jahrb. d. Vereins für Naturk. im Herzogth. Nassau 1849, 4. Heft, 227; im Ausz. J. pr. Chem. XLVII, 463. — (5) J. pr. Chem. XLVI, 239; vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1194. — (6) Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 101.

Algerit. Mit dem Namen Algerit bezeichnete T. S. Hunt (1) ein von Alger zu Franklin in New-Yersey entdecktes, dem Chondrodit sehr ähnliches Mineral, welches dort in einzelnen, oft 2 Zoll langen und ¼ Zoll dicken, zuweilen gekrümmten Krystallen in krystallinischem Kalkstein eingewachsen vorkommt. Nach Hunt's sehr verworrener Beschreibung sind es an den Enden unausgebildete rhombische Prismen mit Winkeln von ungefähr 94° und mit öfters abgestumpften Kanten. Nach ∞ P und nach 0 P sind sie undeutlich spaltbar, und gehören nach der schiefen Lage der letzteren Spaltungsfläche dem monoklinometrischen Systeme an. Aufsen sind sie matt, innen aber glasglänzend, in's Perlmutterglänzende geneigt, durchscheinend und strohgelb, seltener ganz farblos. Die Härte ist = 3 bis 3,5, und das spec. Gew. = 2,697 bis 2,712. — Im Glasrohr giebt das Mineral viel Wasser; vor dem Löthrohr bläht es sich stark auf und schmilzt zu blasigem Email. Salzsäure zersetzt es nur unvollständig. Die Analyse gab :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	KO	NaO	HO	CaO	CO_2	Summe
49,82	24,91	1,85	1,15	10,21	Spur	7,57	2,20	1,74	99,45

Nach Abzug von Kalk und Kohlensäure, als von beigemengtem Kalksteine herrührend, ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 1 : 5,57 : 12,08 : 3,08 = 1 : 6 : 12 : 3, woraus die Formel KO, SiO_3 + 2 Al_2O_3, 3 SiO_3 + 3 HO folgt.

Unionit. Mit dem Namen Unionit bezeichnet B. Silliman d. j. (2) ein dem Skapolith und Spodumen ähnliches Mineral, welches innig mit Euphyllit verwachsen in schwarzem Turmalin von Unionville in Pennsylvanien eingewachsen vorkommt. Es besitzt eine deutliche und zwei undeutliche Spaltungsrichtungen, nach denen es triklinometrisch zu sein scheint. Die Farbe ist gelblichweifs, der Glanz Glasglanz, die Härte

(1) Sill. Am. J. [2] VIII, 103; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 697. — (2) Sill. Am. J. [2] VIII, 384; im Ausz. Phil. Mag. [3] XXXV, 457; J. pr. Chem. XLIX, 201; Pharm. Centr. 1850, 226.

= 6 bis 6,5, das spec. Gew. 3,298. Das Mineral ist spröde und läfst sich leicht pulvern. Im Glasrohr giebt es Wasser und Fluorwasserstoff. Vor dem Löthrohr schmilzt es unter Aufblähen und glänzendem Leuchten zu weifsem Email. Mit Säuren gelatinirt es nicht. Die Analyse gab :

Unionit.

SiO_3	Al_2O_3	MgO	NaO	HO u. FlH	Summe
44,151	42,263	7,361	1,781	3,522	99,028

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO ist = 1 : 5,87 : 6,96 : 0,93 = 1 : 6 : 7 : 1, wonach Silliman die Formel 3 RO, SiO_3 + 6 (R_2O_3, SiO_3) + 3 HO bildet.

Tritomit.

N. J. Berlin (1) untersuchte ein von Weibye im Syenit der Insel Lamö bei Brewig in Norwegen gefundenes und als Tritomit bezeichnetes Mineral. Es krystallisirt in dunkelbraunen Tetraëdern von 4,16 bis 4,66 spec. Gew. Im Glasrohr giebt es Wasser nebst ein wenig Fluor. Vor dem Löthrohr zerspringt es öfters mit Heftigkeit, bläht sich auf und brennt sich weifs. In Borax löst es sich zur klaren, in der Hitze rothgelben, in der Kälte fast farblosen Perle. — Salzsäure zersetzt das pulverisirte Mineral vollständig unter Entwicklung von Chlor und Abscheidung gallertartiger Kieselsäure. Die nachstehenden Resultate der Analyse will Berlin wegen der dazu verwendeten geringen Quantität des seltenen Minerals nur als approximative betrachtet wissen.

SiO_3	Al_2O_3	Ce_2O_3	LaO	YO	CaO	MgO	FeO	NaO	Mn, Cu, Sn, W	Glühverlust	Summe
20,13	2,24	40,36	15,11	0,46	5,15	0,22	1,83	1,46	4,62	7,86	99,44

Silicate mit Hydraten. Serpentin.

Hermann (2) zeigte, dafs die von Haidinger (3) beschriebenen Serpentinkrystalle von Chursdorf bei Penig in Sachsen hinsichtlich der Krystallform ebenso mit dem Chrysolith übereinstimmen, wie die Serpentinkrystalle von

(1) Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 249; Pogg. Ann. LXXIX, 299. — (2) J. pr. Chem. XLVI, 223; im Ausz. Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 199. — (3) Gilbert's Annalen LXXV, 385.

Serpentin. Snårum, wenn man das von Haidinger als verticales angenommene Prisma als Längsprisma 2 P̆ ∞ und dessen Querprismen als verticale Prismen ∞ P und ∞P̆2 annimmt. Hermann hält mit Tamnau und Scheerer die Serpentinkrystalle für ächte Krystalle, und führt zur Begründung seiner Ansicht an, dafs er kürzlich an mehreren Punkten am Ural ganz frisch aussehende und ausgezeichnet spaltbare Serpentinkrystalle gefunden habe. An einer Varietät vom See Auschkal bei Miask bestimmte er 6 Spaltungsrichtungen, wovon 2 sich rechtwinklig schneidende den Flächen ∞ P̄ ∞ und ∞ P̆ ∞, 2 unter 94°3′ gegeneinander geneigte dem Prisma ∞ P̆ 2, und die letzten unter 71°10′ gegen einander geneigten dem Prisma ∞ P̆ 3 des Chrysoliths entsprechen. — Auf den Spaltungsflächen ∞ P̆ ∞ besitzt dieser Serpentin Perlmutterglanz. Er ist aufserdem kantendurchscheinend und olivengrün. Seine Härte ist = 3,5; das spec. Gew. = 2,57. Von Schwefelsäure wird er in der Wärme leicht zersetzt. Eine Analyse gab :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
40,21	1,82	9,13	35,09	13,75	100,00

entsprechend der Formel 3 RO, 2 SiO_2 + 2 HO, oder 2 [(3 MgO, 2 SiO_3) + 3 HO] + 3 (MgO, HO) (1).

Hermann hält den Schillerspath von der Baste am Harz und den Villarsit ebenfalls für krystallisirten Serpentin; ersteren, weil sein Spaltungswinkel dem von ∞ P̆ ∞ : ∞ P̆ 2 am Chrysolith ganz nahe gleich ist; letztern, weil die Winkel seiner Prismen mit denen des Chrysoliths stimmen, wenn man die Hauptaxe des Villarsits als Brachydiagonale annimmt.

Einen sehr weichen ölgrünen Serpentin von der Grube Neuer Muth bei Nanzenbach unweit Dillenburg hat Schnabel (2) analysirt. Das Mineral wurde vorher bei 100° getrocknet, wobei es 5,28 pC. Wasser verlor.

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1196. — (2) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 200.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	HO	Summe
41,70	7,04	26,95	10,26	3,34	11,58	100,87

Marmolit.

Hermann (1) hat Marmolit zu Orijervfi in Finnland in einem Hornblendegestein gefunden. Derselbe ist dicht, knollig, von flachmuschligem Bruch, kantendurchscheinend, von hell lauchgrüner bis olivengrüner Farbe und von grünlich-weifsem Strich. Die Bruchflächen sind matt, nehmen aber beim Angreifen Glanz an. Die Härte ist = 3 und das spec. Gew. = 2,44. Vor dem Löthrohr leuchtet er stark, schmilzt aber nicht. Salpetersäure zersetzt ihn schnell und ohne Aufbrausen. Die Analyse gab :

SiO_3	FeO	MgO	HO	Summe
40,00	1,80	42,40	15,80	100,00

Hermann setzt das Sauerstoffverhältnifs von $RO : SiO_3 : HO = 6 : 5 : 4$, und betrachtet das dem Serpentin im Aeufseren höchst ähnliche Mineral als eine eigene Species. Geht man aber bei der Berechnung des Sauerstoffverhältnisses von den Basen aus, so ergiebt sich obiges Verhältnifs = 11,09 : 9 : 5,55, welches man wohl unbedenklich = 12 : 9 : 6 wie das des Serpentins annehmen dürfte.

Epichlorit.

Zincken hat das von ihm im Radauthal entdeckte und von Rammelsberg analysirte Mineral (2) genauer beschrieben, und der letztere hat eine neue Analyse davon gemacht (3). Es findet sich in einem Hornfelssteinbruch in einem dunkel lauchgrünen, serpentinartigen Gestein, in Trümmern von stänglicher Absonderung und strahligem Gefüge. Es theilt sich leicht prismatisch, besitzt ausgezeichneten Fettglanz, eine dunkel lauchgrüne Farbe, weifsen, in's Grünliche gehenden Strich, und ist in dünnen Stängeln mit bouteillengrüner Farbe durchscheinend. Die Härte ist = 2 bis 2,5, das spec. Gew. = 2,76. Im Kolben giebt es

(1) J. pr. Chem. XLVI, 230; im Ausz. Rammelsberg's Handwörterb., 4. Suppl., 202. — (2) Vergl. Jahresbericht f. 1847 u. 1848, 1195. — (3) Pogg. Ann. LXXVII, 237; im Ausz. Rammelsberg's Handwörterb., 4. Suppl., 56.

Wasser und vor dem Löthrohr schmilzt es schwer. Von Salzsäure wird es nur unvollkommen zersetzt.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	HO	Summe
40,88	10,96	8,72	8,96	20,00	0,68	10,18	100,38

Rammelsberg bildet hiernach die Formel 3 (3 RO, SiO_3 + 2 R_2O_3, 3 SiO_3) + 9 HO, oder 2 [(3 RO, 2 SiO_3 + R_2O_3, SiO_3) + 3 HO] + 3 MgO, HO, wonach das Mineral Chlorit mit dem 1,5fachen Kieselsäuregehalt wäre.

Chlorit und Ripidolith.

Rammelsberg (1) bestimmte die relative Menge des Eisenoxyds und Eisenoxyduls in dem Ripidolith vom St. Gotthardt, sowie in den Chloriten von Schwarzenstein und von Achmatowsk, unter Anwendung von Hermann's Methode des Aufschliefsens durch Schmelzen der Mineralien mit Boraxglas in einer gegen den Zutritt der Luft abgesperrten Platinretorte und Behandlung der Lösung der geschmolzenen Masse in verdünnter Salzsäure mit Goldchlorid oder metallischem Kupfer. Der Ripidolith gab hierbei 16,89 pC. Eisenoxydul. Bei Einführung dieses Werthes in Varrentrapp's Analyse des Ripidoliths (2) giebt diese das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 9,5 : 10,6 : 12 : 7,3, welches Rammelsberg unter Berücksichtigung der Analysen Kobell's (3) und Marignac's (4) = 9 : 9 : 12 : 9 annimmt, und darnach die Formel 3 (3 RO, SiO_3) + 3 R_2O_3, SiO_3 + 9 HO aufstellt. Der Chlorit von Schwarzenstein gab 3,36 pC. Eisenoxyd und der von Achmatowsk 4,55 pC. Eisenoxydul, wodurch an dem von Varrentrapp für den Chlorit aufgestellten Sauerstoffverhältnifs 10 : 6 : 12 : 8 nichts geändert wird. Um aber die Formel des Chlorits in eine einfachere Beziehung zu obiger neuen Formel des Ripidoliths zu bringen, ändert Rammelsberg das Sauerstoffverhältnifs des Chlorits in 9 : 6 : 12 : 9 um, wonach dessen Formel

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 414; im Ausz. Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 34. — (2) Pogg. Ann. XLVIII, 189. — (3) J. pr. Chem. XVI, 470. — (4) Ann. ch. phys. [3] XIV, 56.

Chlorit und Ripidolith.

$= 3\ (3\ RO,\ SiO_3) + 2\ R_2O_3,\ SiO_3 + 9\ HO$ würde und er 1 Aeq. R_2O_3 weniger enthielte, als Ripidolith. — Um auch noch diesen Unterschied in den Formeln der im Aeufseren so ähnlichen Mineralien zu beseitigen, nimmt Rammelsberg an, dafs im Chlorit sich Thonerde und Kieselsäure zu gleichen Atomen, im Ripidolith aber im Verhältnifs von 3 : 2 ersetzen, wonach diese dann die gemeinsame Formel $3\ RO,\ 2\ (SiO_3,\ Al_2O_3) + 3\ HO$ haben würden. Man mufs gestehen, dafs dieses Verfahren, Mineralspecies in einfachere Uebereinstimmung zu bringen, allzusehr auf Willkür beruht. — Im vorigen Jahresbericht S. 1199, Zeile 2 von oben ist Varrentrapp's Formel des Chlorits unrichtig angegeben. Richtig mufs sie heifsen: $3\ (MgO,\ FeO),\ SiO_3 + Al_2O_3,\ SiO_3 + 2\ (MgO,\ 2\ HO)$.

Eisenchlorit.

Als eine Varietät des Chlorits betrachtet Delesse (1) das feinfaserige, dunkel blaugrüne Mineral, welches sich in den Blasenräumen der Mandelstein-Porphyre von Oberstein (I.) und von Planitz bei Zwickau (II.) findet.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	Summe
I.	29,08	42,00		—	3,70	12,23 *)	12,99	100,00
II.	29,45	18,25	8,17	15,12	0,45	15,32	12,57	99,33

*) Aus dem Verlust bestimmt.

Steatit.

Rammelsberg (2) analysirte den schon früher von Hochstetter und Giwartowsky analysirten s. g. Steatit aus dem Serpentin von Snårum. Derselbe ist ein Chlorit. Rammelsberg fand:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	HO	Summe
34,88	12,48	5,81	34,02	13,68	100,87

Masonit.

J. D. Whitney (3) fand für Jackson's Masonit (4) folgende Zusammensetzung:

(1) Ann. min. [4] XVI, 520; vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1199. — (2) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 37. — (3) Proc. Bost. Soc. Nat. Hist. 1849, 100; Sill. Am. J. [2] VIII, 272. — (4) Geol. Rep. of Rhode Island, 88; Dana's Syst. of Mineralogy, 2. edit., 372; Rammelsb. Handw., 3. Suppl., 77 (hier fälschlich Mazonit).

Masonit.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
28,27	32,16	33,72	0,13	5,00	99,28

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO ist = 3 : 5,97 : 5,95 : 1,76. Whitney setzt es = 3 : 6 : 6 : 2, und giebt die Formel 3 FeO, SiO_3 + 2 Al_2O_3, SiO_3 + 2 HO, welche sich von Bonsdorff's Formel für den Chloritoid nur dadurch unterscheidet, dafs diese 3 HO angiebt.

Whitney glaubt, dafs das von Bonsdorff analysirte Mineral auch nur 2 Aeq. Wasser enthalte, da die Analyse nur 6,95 pC. gab, und hält hiernach beide Mineralien für identisch.

Silicate mit Fluoriden, Chloriden, Sulfaten, Titanaten u. Boraten. Chondrodit.

W. Fisher (1) erhielt bei der Analyse eines stark roth gefärbten Chondrodits folgende Resultate :

SiO_3	MgO	Fe_2O_3	Fl	Summe
33,35	53,05	5,50	7,60	99,50

Sodalith.

Borc (2) analysirte unter Berlin's Leitung lavendelblauen Sodalith von der Insel Lamö bei Brewig in Norwegen, welcher dort in Form von knolligen oder nierenförmigen Massen in Elaeolith eingewachsen oder denselben in Rinden umschliefsend vorkommt.

SiO_3	Al_2O_3	NaO	KO	CaO	MgO	Summe
38,86	30,82	22,03	0,51	1,21	0,44	93,87

nebst Spuren von SnO_2, MnO, WO_3 und MoO_3. — Das Chlor wurde nicht bestimmt.

Skolopsit.

Mit dem Namen Skolopsit bezeichnete Kobell (3) ein neues Mineral vom Kaiserstuhl im Breisgau. Es erscheint in rauchgrauen, stellenweise blafsröthlich-weifsen körnigen Stücken, welche zuweilen Spaltungsflächen wahrnehmen lassen, deren Richtung sich jedoch nicht ermitteln liefs. — Dünne Splitter des Minerals sind durchscheinend.

(1) Sill. Am. J. [2] IX, 85. — (2) Pogg. Ann. LXXVIII, 413. — (3) Gelehrte Anzeigen der königl. Bair. Akademie der Wissenschaften, 1849, Nr. 77 u. 78; J. pr. Chem. XLVI, 484; im Ausz. Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 204.

Skolopsit.

Seine Härte ist nahe = 5 und sein spec. Gew. = 2,53. — Vor dem Löthrohr schmilzt es unter Schäumen und Sprudeln zu grünlichweifsem blasigem Glas. Mit Soda auf Kohle geschmolzen giebt es Hepar. Von Salzsäure wird das Pulver des Minerals unter Entwicklung von Kohlensäure, von etwa 1,5 pC. beigemengten Kalkspaths herrührend, sowohl vor wie nach dem Glühen leicht zersetzt, wobei gegen 5 pC. eines schwärzlichgrünen Pulvers zurückbleiben, dem das Mineral seine dunkle Farbe verdankt. Die Lösung enthält Schwefelsäure. Durch Schmelzen mit Kalihydrat und Behandeln der wässrigen Lösung mit metallischem Silber läfst sich wie beim Hauyn eine kleine Quantität Schwefel nachweisen. — Das Resultat einer Analyse war, nach Abzug des Kalkspaths und des unlöslichen Rückstandes, wie folgt :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 *)	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	SO_3	S	NaCl	Summe
44,06	17,86	2,49	0,86	15,48	2,28	11,54	1,30	4,09	Spur	0,93	100,84

*) Nebst etwas Eisenoxydul.

Das Mineral gehört hiernach zu Hauyn, Nosean und Ittnerit. Um zu einer Vorstellung über die atomistische Constitution desselben zu gelangen, berechnete Kobell vom Chlornatrium ausgehend den hypothetischen Gehalt des Minerals an Sodalith (1), welcher sich = 7,78 pC. ergab. Für den Hauptbestandtheil des Minerals stellte er die Formel $NaO, SO_3 + 3 (3 RO, 2 SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3)$ auf, und machte aufmerksam darauf, dafs der Skolopsit sich hiernach als ein Gemenge von wasserfreiem Glottalith mit Sodalith betrachten liefse.

Schorlamit.

Shepard hatte zugleich mit dem Arkansit ein diesen begleitendes schwarzes Mineral beschrieben und Schorlamit genannt (2). Es findet sich sowohl in rhombischen (rhomboidalen?) Krystallen, als auch derb, und enthält nach seiner Untersuchung Kieselsäure, Yttererde, Thorerde, Eisenoxyd

(1) Vergl. Jahresbericht f. 1847 u. 1848, 1202. — (2) Sill. Am. J. [2] II, 250.

Schorlamit. und Wasser. Die Härte fand er = 7 bis 7,5 und das spec. Gew. = 3,862.

Dasselbe Mineral ist nun auch von Rammelsberg (1) und von Whitney (2) untersucht worden, aber mit ganz anderen Resultaten als Shepard erhielt.

Nach Rammelsberg hat das Mineral die von letzterem angegebene Härte. Das spec. Gew. bestimmte Rammelsberg = 3,862, Whitney = 3,807. Vor dem Löthrohr schmilzt es nur sehr schwer an den Kanten. — Nr. I und II der nachfolgenden Analysen sind von Rammelsberg, Nr. III und IV von Whitney ausgeführt.

	SiO_3	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Summe
I.	27,85	15,32	—	23,75	32,01	1,52	100,45
II.	26,09	17,36	—	22,83	31,12	1,55	98,95
III.	27,89	20,43	21,90	—	30,05	—	100,27
IV.	25,66	22,10	21,58	—	29,78	—	99,12

Die Kieselsäure in Anal. I und II enthielt noch etwas Titansäure. — Rammelsberg's und Whitney's Analysen stimmen im Kieselsäure- und Kalkgehalt annähernd überein, weichen aber im Uebrigen so sehr von einander ab, dafs man fast an einen Irrthum bei der Bestimmung der Oxydationsstufe des Eisens glauben könnte, wenn die Analysen nicht auch hinsichtlich der Titansäure abwichen. — Rammelsberg giebt die Formel 2 (3 RO, 2 SiO_3) + 3 (2 RO, TiO_2), Whitney die Formel (3 CaO, SiO_3 + Fe_2O_3, SiO_3) + CaO, 2 TiO_2, worin das erste Glied Melanit ist, mit welchem das Mineral zusammen vorkommt.

Datolith. Nach Haidinger (3) hat S. v. Helmreichen im Serpentingebirge bei Toggia am Dragone im Modenesischen ausgezeichnet schöne, zuweilen ½ Zoll grofse, und zwar vollkommen durchsichtige, farblose und glattflächige Krystalle von Datolith entdeckt. Ihre Form ist im Allgemeinen

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 123; im Ausz. Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 196. — (2) Journ. Bost. Nat. Hist. Soc. 1849, 42; im Ausz. Sill. Am. J. [2] VII, 433 (hier Schorlomit). — (3) Wien. Acad. Ber. 1849, März, 215; Pogg. Ann. LXXVIII, 75.

die der Datolithe aus dem Theifser Mandelstein. Eine mitgetheilte Zeichnung stellt einen von Hauer bestimmten Krystall dar, an welchem aufser den bekannten Formen 0 P . (P ∞) . — 2 P ∞ . — P . 2 P 2 . 4 P 4 . 5 P 5 . ∞ P . ∞ P 2 . ∞ P ∞ noch ein bisher nicht beobachtetes Prisma ∞ P 3 vorkommt. — Die Hemipyramide 5 P 5 wurde erst durch Hauer's Messung an diesem Krystall sicher bestimmt.

Datolith.

Arseniate. Zinkarseniat.

O. Köttig (1) untersuchte einen weifsen bis pfirsichblüthrothen durchscheinenden Ueberzug auf zinkblendehaltigem Grünstein von der verlassenen Grube Daniel bei Freiberg. Derselbe besitzt deutliche krystallinisch-stängliche Structur, perlmutterähnlichen Glasglanz, die Härte 3 und ein spec. Gew. von 3,1. Köttig bemerkte auch feine Krystalle, welche nach Naumann's (2) Untersuchung denen der Kobaltblüthe ganz ähnlich sind und eine sehr ausgezeichnete Spaltungsrichtung nach den Flächen (∞ P ∞) haben. Vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt das Mineral zur Perle und wird dann unter Bildung von Arsendampf und Zinkbeschlag von der Kohle eingesogen. Eine vorläufige Analyse (I), wobei die Arsensäure nicht direct bestimmt wurde, zeigte, dafs das Mineral der Kobaltblüthe analog zusammengesetzt ist.

	AsO_5	ZnO	CoO	NiO	HO	Summe
I.	37,17	30,52	6,91	2,00	23,40	100,00
II.	37,24	39,44	—	—	23,32	100,00

Nr. II ist die procentische Zusammensetzung nach der Formel 3 (ZnO, AsO_5) + 8 HO berechnet.

Konichalcit.

Ein in der Freiberger Sammlung befindliches, von Breithaupt als neu erkanntes malachitähnliches Mineral von Hinojosa de Cordova in Andalusien ist von W. Fritzsche analysirt worden (3). Es ist nierenförmig, von splittrigem, in's Feinkörnige übergehendem Bruch, kantendurch-

(1) J. pr. Chem. XLVIII, 183. — (2) Daselbst, 256. — (3) Pogg. Ann. LXXVII, 139.

Konichalcit. scheinend, glasglänzend und von zwischen pistaziengrün und smaragdgrün liegender Farbe. Die Härte ist = 5¼ bis 5¾ (= 4,5 nach Mohs), das spec. Gew. = 4,123. Bei der Analyse wurde erhalten :

	AsO_5	PO_5	VO_3	CuO	CaO	HO	Summe
I.	30,68	8,81 *)	1,78	31,76	21,36	5,61	100,00
II.	32,41	—	—	31,60	21,82	5,30	—
III.	—	9,10	—	—	22,10	5,56	—
Mittel	31,54	8,95	1,78	31,68	21,76	5,49	101,20

*) Aus dem Verlust bestimmt.

Statt der von Fritzsche vorgeschlagenen Formel 2 (3 CuO, AsO_5 + 6 CaO, PO_5 + 5 HO, welche die beiden isomorphen Säuren auf verschiedenen Sättigungsstufen annimmt, hat Rammelsberg die Formel 2 [4 (CuO, CaO), (AsO_5, PO_5)] + 3 HO aufgestellt, wobei die Vanadinsäure = VO_3 angenommen ist (1).

Phosphate. Pyromorphit. F. Sandberger (2) analysirte krystallisirten hellgrünen Pyromorphit von 7,1 spec. Gew. von Cransberg (I) und krystallisirten wachsgelben Pyromorphit von Ems (II).

	PbO	PO_5	Cl	Summe
I.	81,622	15,942	2,669	100,233
II.	82,203	15,960	2,790	100,953

Beide Analysen entsprechen scharf der bekannten Formel 3 (3 PbO, PO_5) + PbCl.

Eisenapatit. Das von Fuchs mit dem Namen Eisenapatit bezeichnete Mineral von Bodenmais ist von Rammelsberg (3) analysirt worden.

	PO_5	FeO	MnO	Fl	Summe
I.	30,03	41,42	23,25	6,00	101,00
II.	—	40,90	24,33	—	—

Rammelsberg berechnet hieraus die Formel 3 RO, PO_5 + RFl, für welche die Analyse 2,26 pC. Fluor zu wenig gab, was aber daher rührt, dafs man bis jetzt noch keine genaue Methode zur Bestimmung desselben hat.

(1) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 120. — (2) Jahrb. d. Vereins f. Naturk. im Herzogthum Nassau, 1849, 226; im Ausz. J. pr. Chem. XLVII, 462. — (3) Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 247.

H. Watts (1) untersuchte das graulich-gelbe krystallinische Pulver, welches, wie O. Sims fand, bei der Behandlung des gerösteten Kobalterzes (Glanzkobalt) von Johannisberg in Schweden mit Salzsäure zurückbleibt und etwa 0,001 des Erzes beträgt. Unter dem Mikroscop lassen sich undurchsichtige, dunkelrothe, mittelst des Magnets ausziehbare regelmäfsige Oktaëder und Combinationen desselben mit dem Rhombendodekaëder erkennen, welche in Salzsäure löslich sind und beide Oxydationsstufen des Eisens nebst Kobaltoxydul enthalten. Den Hauptbestandtheil des Pulvers bilden aber gelbe quadratische Pyramiden oder Combinationen derselben mit einem Prisma, von Härte 5 bis 5,5 und von 4,78 spec. Gew., welche in Salzsäure und in Salpetersäure unlöslich sind, jedoch von Schwefelsäure vollständig zersetzt werden. Die Analyse derselben, in Graham's Laboratorium ausgeführt, gab:

Phosphocerit. (Kryptolith.)

PO_5	CeO LaO DO	Fe_2O_3	CoO	Sand	Summe
28,46	64,68	2,91	0,45	2,96	99,46

Watts nimmt das Eisen, ohne Gründe anzugeben, als Oxyduloxyd im Mineral an. Nimmt man es als Oxydul, so ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von $PO_5 : RO = 5 : 3,18$ und die Formel $= 3\ RO, PO_5$, welche Wöhler für den Kryptolith (2) aufstellte, mit dem das Mineral auch in Farbe und spec. Gew. übereinstimmt. Watts hält jedoch sein Mineral, das er Phosphocerit nennt, für eine vom Kryptolith verschiedene Species, weil letzterer hexagonale Prismen zeige, der Phosphocerit aber quadratische. Nach Chapman (3) könnten beide auch dem rhombischen oder dem monoklinometrischen System angehören, was sich jedoch bei der Kleinheit der Krystalle nicht mit Sicherheit ermitteln läfst.

Baer (4) analysirte den Triphyllin von Bodenmais.

Triphyllin.

(1) Chem. Soc. Qu. J. II, 131. — (2) Berzelius' Jahresber. XXVI, 336; Göttinger gel. Anz. 1846, 19. — (3) Chem. Soc. Qu. J. II, 154. — (4) Arch. Pharm. [2] LVII, 274; im Ausz. J. pr. Chem. XLVII, 462.

Triphyllin. Er löst sich auch nach dem Glühen, wobei er braunroth wird, in Säuren auf.

PO_5	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	LiO	SiO_3	Summe
36,36	44,52	5,76	1,00	0,73	1,19	5,16	5,09	1,78	100,59

Setzt man den Sauerstoff der Phosphorsäure = 5, so ist derjenige der Basen = 3,985, also um 0,985 zu grofs für die Triphyllinformel 3 RO, PO_5; die Analyse entspricht derselben aber genau, wenn man annimmt, dafs das Mineral ein Silicat von der Formel 3 RO, SiO_3 beigemengt enthalte.

Vivianit. W. Fisher (1) analysirte Vivianit, welcher in farblosen durchsichtigen Krystallen lose in einem grünen Sande von Delaware unweit Cantwells Bridge vorkommt. An der Luft wird derselbe im Verlauf einiger Wochen hellgrün, ohne dabei seine Durchsichtigkeit einzubüfsen.

PO_5	FeO	HO	SiO_3	Summe
27,17	44,10	27,95	0,10	99,32

Grüneisenstein. Schnabel (2) analysirte concentrisch-faserigen, dunkellauchgrünen und braune Punkte enthaltenden Grüneisenstein vom Hollerter Zug bei Siegen.

PO_5	Fe_2O_3	FeO	HO	Summe
28,39	53,66	9,97	8,97	100,99

Rammelsberg berechnet hieraus die Formel 4 FeO, PO_5 + 5 (2 Fe_2O_3, PO_5) + 14 HO, glaubt aber, dafs die ursprüngliche Zusammensetzung 2 (4 FeO, PO_5) + 5 HO gewesen sei, was, wenn man das Wasser abzieht, die Zusammensetzung des Triplits von Limoges ist und seiner Ansicht nach auch die ursprüngliche des dort vorkommenden Heterosits.

Stercorit. Th. J. Herapath (3) untersuchte ein gelblich-braunes durchsichtiges Salz, welches sich in breiten krystallinischen Massen oder Knollen in einer Schiffsladung Guano von der Insel Ichaboe an der Westküste von Afrika fand. Die

(1) Sill. Am. J. [2] IX, 83. — (2) Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 87. — (3) Chem. Soc. Qu. J. II, 70; Sill. Am. J. [2] VIII, 129.

Stercorit.

Analyse zeigte, dafs es phosphors. Natron-Ammoniak von der bekannten Zusammensetzung (NaO, NH_4O, HO), PO_5 + 8 HO ist, verunreinigt durch 8,4 pC. kohlens. Kalk, kohlens. Magnesia, phosphors. Kalk, Sand und organische Materie. Das spec. Gew. ist = 1,615. Herapath bezeichnet das Salz mit dem Namen Stercorit.

In demselben Guano fand Herapath auch das von Teschemacher (1) in Guano entdeckte phosphors. Ammoniak. Nach der Reinigung durch Umkrystallisiren gab eine Analyse 52,962 pC. Phosphorsäure, 23,980 Ammoniak und 23,058 Wasser, was der Formel 3 NH_4O, PO_5 nahe entspricht.

Gibbsit.

Hermann (2) hat den Gibbsit von Richmond in Massachusets wiederholt analysirt (3), und auch B. Silliman d. j. (4) hat Analysen davon gemacht. Zu Hermann's Analysen diente blättriger Gibbsit von 2,21 spec. Gew. (Anal. I), stalaktitischer von 2,44 spec. Gew. (II) und erdiger von 2,20 spec. Gew. (III). Der zu Silliman's Analysen (IV, V, VI) verwendete Gibbsit bildete Stalaktiten von sternförmig-faserigem Gefüge, oder amorphe, stellenweise von perlweifsem blättrigem Allophan (vergl. S. 756) überzogene Rinden auf Brauneisenstein; seine Härte war = 3,5 und das spec. Gew. = 2,389; von Salzsäure wurde er nur unvollständig zersetzt, von Schwefelsäure aber vollkommen; Kalilauge löste ihn leicht.

	Al_2O_3	PO_5	HO	MgO	Unlösliches	Summe
Ia.	26,66	37,62	35,72	—	—	100,00
b.	38,29	26,30	35,41	—	—	100,00
II.	50,20	15,30	34,50	—	—	100,00
III.	53,92	11,90	34,18	—	—	100,00
IV.	63,44	—	34,48	0,30	1,78	100,00
V.	64,96	0,59	34,07	0,30	0,08	100,00
IV.	64,16	Spur	34,15	0,30	1,62	100,23

(1) Mem. Chem. Soc. III, part XVI, 13. — (2) J. pr. Chem. XLVII, 1; im Ausz. Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 72. — (3) Vergl. Jahresber. für 1847 u. 1848, 1216. — (4) Sill. Am. J. [2] VII, 411; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 619.

Gibbsit.

Bei den Analysen IV, V und VI ist der Wassergehalt aus dem Verlust bestimmt. Directe Bestimmungen ergaben denselben = 35,20 bis 33,82 und 33,42 pC. — Silliman's Analysen bestätigen die Richtigkeit der aus Torrey's, Thomson's und Dewey's Analysen abgeleiteten Formel $Al_2O_3 + 3HO$. — Hermann's Handstücke sind offenbar Gemenge dieses Thonerdehydrats mit dem von ihm bei seinen ersten Analysen gefundenen Thonerdephosphat $Al_2O_3, PO_5 + 8HO$. — Für letzteres dürfte der Name Gibbsit, für das Thonerdehydrat der Name Hydrargillit festzuhalten sein.

Sulfate. Cölestin.

Leonhardt (1) analysirte unter Rammelsberg's Leitung einen röthlich-weifsen, concentrisch-strahligen Cölestin vom Thieder Berg bei Braunschweig.

SO_3	SrO	CaO	Fe_2O_3	Glühverlust	Unlösliches	Summe
41,23	53,90	1,12	1,88	0,49	0,94	99,56

Brongniartin.

Ulex (2) fand in Chilisalpeter 1 bis 1¼ Zoll grofse Krystalle von Brongniartin. Sie besitzen die Härte 2,5 bis 3, ein spec. Gew. von 2,64 und nach Frankenheim's Messung dieselben Winkel, wie sie von Naumann und Phillips angegeben wurden. — Die Analyse gab:

SO_3	BO_3	CaO	NaO	Summe
55,0	3,5	19,6	21,9	100,00

Nach Ulex soll die Borsäure von eingemengtem Boronatrocalcit herrühren; es fehlt aber zur Bildung dieses Salzes an Basen.

Gyps.

De la Trobe (3) analysirte von dem Vulkan von Albay auf der Insel Luzon stammenden Gyps von bimssteinartiger, poröser und faseriger Textur.

SO_3	SiO_3	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	HO	Summe
44,19	6,43	29,41	0,64		20,18	100,85

(1) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 39. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXX, 51; im Ausz. Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 73; Pharm. Centr. 1849, 492. — (3) Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 89.

Schnabel (1) analysirte einen auf Kobaltschlamm von der Grube Glückstern gebildeten Kobaltvitriol (I), sowie einen hierher gehörigen Beschlag auf Pecherzen von der Grube Morgenröthe bei Siegen (II). Kobaltvitriol.

	SO_3	CoO	CuO	CaO	MgO	Cl	HO	Erdiger Rückstand	Summe
I.	28,81	23,30	0,30	0,43	0,88	0,04	45,22	1,14	100,12
II.	20,84	16,50	0,44	Spur	Spur	0,05	38,13	24,04	100,00

Hinsichtlich Sénarmont's Darstellung der kohlens. Salze von Magnesia, Eisenoxydul, Manganoxydul und Zinkoxyd mit ähnlichen Eigenschaften, wie sie die natürlichen zeigen, vergl. S. 224. Carbonate.

Einen schwarz angelaufenen Krystall von Weifsbleierz von der Grube Churfürst Ernst bei Benkhausen in Westphalen fand Schnabel (2) aus 83,93 pC. Bleioxyd und 16,07 pC. Kohlensäure zusammengesetzt. Weifsbleierz.

Der stänglich-strahlige Strontianit von Hamm an der Lippe gab bei einer von Schnabel (3) ausgeführten Analyse 91,71 pC. kohlens. Strontian und 7,89 pC. kohlens. Kalk nebst etwas Kieselsäure. Strontianit.

R. F. Marchand (4) untersuchte die unter dem Namen Calcit bekannten Pseudomorphosen von Kalkspath nach Gay-Lussit von Obersdorf bei Sangerhausen. Calcit.

CaO, CO_2	Al_2O_3 u. Fe_2O_3	CaO, SO_3	HO	Rückstand	Summe
94,37	1,15	2,02	1,34	1,10	99,98

Ein weifslichgelbes, schuppig-blättriges Zinkerz von 3,8 spec. Gew. aus der Umgegend von Wiesloch in Baden gab bei einer von E. Riegel (5) ausgeführten Analyse: Galmei.

CO_2	ZnO	Fe_2O_3	CaO	SiO_3	HO u. Verlust	Summe
7,00	80,25	1,04	2,10	7,65	1,96	100,00

H. Hirzel (6) analysirte den Konit von Frankenhayn am Meifsner: Konit.

(1) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 119. — (2) Daselbst, 260. — (3) Daselbst, 215. — (4) J. pr. Chem. XLVI, 95; im Ausz. Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 31. — (5) Arch. Pharm [2] LVIII, 29. — (6) Arch. Pharm. [2] LIX, 154.

CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, CO_2	Summe
27,53	67,97	5,05	100,55
27,43	67,41	5,41	100,25

Eisenspath.

Schnabel (1) analysirte Eisenspath aus folgenden Gruben der Gegend von Siegen:

I. Silberquelle bei Obersdorf; II. Alte Thalsbach bei Eisersfeld; III. Stahlberg bei Müsen; IV. Samnerichskaule bei Horhausen; V. Vier Winde bei Bendorf; VI. Kux; VII. Stahlert; VIII. Bollenbach; IX. Guldenhardt; X. Hollerterzug; XI. Häuslingstiefe; XII. Andreas bei Hamm an der Sieg; XIII. Kammer und Storch.

	FeO	MnO	CaO	MgO	CO_2	SiO_3 u. Verlust
I.	50,91	9,04	0,40	0,80	37,84	1,01
II.	48,79	9,66	0,36	1,25	37,43	2,51
III.	47,16	10,61	0,50	3,23	38,50	—
IV.	48,91	8,66	0,32	1,94	37,62	2,54
V.	48,83	10,80	0,41	1,41	38,38	0,17
VI.	48,07	10,40	0,36	2,21	38,57	0,33
VII.	48,86	8,19	0,82	2,34	37,74	2,55
VIII.	46,97	7,56	0,46	2,22	36,15	5,74
IX.	50,56	9,67	0,16	1,16	38,27	0,08
X.	47,10	7,65	0,34	2,45	36,45	4,60
XI.	50,37	8,30	0,25	2,15	38,48	0,45
XII.	46,68	9,87	0,35	3,91	39,19	—
XIII.	49,41	9,52	—	0,94	37,11	3,02

Schnabel analysirte ferner einen stark verwitterten braunrothen Eisenspath von der Grube Steigerberg bei Tiefenbach unweit Siegen.

Fe_2O_3	FeO, CO_2	MnO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	SiO_3	HO	Summe
38,83	31,19	8,48	1,68	9,45	3,24	5,71	98,58

Wismuthspath.

Rammelsberg (2) gab den Namen Wismuthspath einem dem Galmei ähnlichen weifsen glasglänzenden Mineral von 7,67 spec. Gew., welches nach Lieber in nicht unbeträchtlicher Menge in den Goldgruben von Chesterfield-County in Südcarolina vorkommt. — Im Glasrohr erhitzt decrepitirt es, giebt Wasser, wird braungelb und schmilzt leicht am Glas fest. Vor dem Löthrohr auf Kohle wird es leicht zu Wismuth reducirt. In Salpetersäure löst es sich

(1) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 209. — (2) Pogg. Ann. LXXVI, 564; im Ausz. Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 262.

unter Brausen und mit Hinterlassung eines gelben thonigen Rückstandes. Die Analyse gab:

Wismuthspath.

BiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	CO_2	HO	Unlösliches	Summe
82,63	0,52	0,16	0,28	0,07	6,02	3,16	6,98	99,82

Nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile giebt das Mineral das Sauerstoffverhältnifs von $BiO_3 : CO_2 : HO = 3 : 1{,}5 : 1 = 6 : 3 : 2$, wonach Rammelsberg die Formel 3 (BiO_3, CO_2 + HO) + BiO_3, HO aufstellt. Er hält es für wahrscheinlich, dafs diese Verbindung im Wismuthocker enthalten sei und namentlich den Hauptbestandtheil von Breithaupt's Bismutit von Ullersreuth ausmache.

Hydromagnocalcit. (Pennit.)

Mit dem Namen Pennit bezeichnete Hermann (1) ein Mineral aus Lancaster-County in Pennsylvanien, wo es in Form eines sinterartigen Ueberzugs auf Chromeisenstein vorkommt. Aufsen ist es grasgrün, innen aber rosenroth, die Härte = 3,5 und das spec. Gew. = 2,86. — Als Resultat einer Analyse erhielt Hermann folgende Zahlen:

CaO	MgO	FeO	MnO	NiO	CO_2	HO	Al_2O_3	Summe
20,10	27,02	0,70	0,40	1,25	44,54	5,84	0,15	100,00

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : CO_2 : HO ist = 3,26 : 6,24 : 1, wonach Hermann die Formel 3 (MgO, CaO, NiO), CO_2 + HO aufstellte. Rammelsberg (2) schlägt statt des Namens Pennit, welcher leicht mit dem Namen Pennin verwechselt werden könnte, die Bezeichnung Hydromagnocalcit vor.

Borate. Tiza. (Boronatrocalcit.)

Ulex (3) hat ein Mineral beschrieben, welches begleitet von Andesinbrocken und krystallisirtem Brongniartin (vergl. S. 776) in den Salpeterschichten des südlichen Peru's, wo es Tiza heifst, in nicht unbeträchtlicher Menge vorkommt. Es bildet dem Aluminit täuschend ähnliche Knollen von der Gröfse einer Haselnufs und darüber, welche

(1) J. pr. Chem. XLVII, 13. — (2) Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 109. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXX, 51.

Tiza. (Boronatrocalcit.) im Innern feinfaserig und seidenglänzend sind. Auch feine, anscheinend hexagonale Prismen, deren Winkel aber nicht meſsbar waren, wurden beobachtet. Das spec. Gew. ist = 1,8. Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral leicht zur klaren Perle. In kaltem Wasser ist es kaum löslich, in heiſsem Wasser schwerlöslich. Säuren lösen es leicht. Die Analyse gab:

	BO_3	CaO	NaO	HO	Summe
I.	49,5	15,7	8,8	26,0	100,0
II.	49,5	15,9	8,8	25,8	100,0

Ulex berechnet hieraus die Formel $NaO, 2 BO_3 + 2 CaO, 3 BO_3 + 10 HO$. Er läſst es mit Rammelsberg (1) dahin gestellt sein, ob das Mineral mit dem von Hayes beschriebenen Hydroborocalcit von Iquique in Peru identisch sei, welcher 35 pC. Wasser enthält. — Die Redaction der Annalen der Chemie und Pharmacie hält beide Mineralien für identisch und schlägt den Namen Boronatrocalcit vor.

Chloride. Steinsalz. Nach O. Henry (2) soll fast alles Steinsalz Jod enthalten. Man soll auch die geringsten Quantitäten desselben in der Mutterlauge mit den gewöhnlichen Mitteln nachweisen können, wenn man der Salzlösung vor dem Abdampfen etwas Kalilauge zusetze, um der Verflüchtigung des Jods vorzubeugen.

Atakamit. Unter den in neuerer Zeit direct von Valparaiso nach Hamburg kommenden Kupfererzen fand Ulex (3) Drusen von öfters 2 Linien langen Krystallen von Atakamit auf erdigem Rotheisenstein. Eine Analyse derselben gab folgendes Resultat:

CuO	Cu	Cl	HO	SiO_3	Summe
56,23	14,56	16,12	11,99	1,10	100,00

wodurch die Richtigkeit der Formel $3 (CuO, HO) + CuCl$ bestätigt wird.

(1) Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 108. — (2) J. chim. méd. [3] V, 81; J. pr. Chem. XLVII, 231. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXIX, 361; im Ausz. Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 11; Pharm. Centr. 1849, 350.

Bromide. Bromchlorsilber. (Embolit.)

Breithaupt hat Bromchlorsilber aus der Grube Colorada zu Copiapo in Chile naturhistorisch und Plattner dasselbe chemisch untersucht (1). Es krystallisirt in Octaëdern des regelmäfsigen Systems mit abgestumpften Ecken und zeigt Spuren von Spaltbarkeit nach ∞ O ∞. Es ist vollkommen geschmeidig, besitzt Diamantglanz und eine schwefelgelbe bis zeisiggrüne Farbe; äufserlich ist es oliven- oder spargelgrün. Die Härte ist ungefähr = 2 und das spec. Gew. = 5,806. — Die Analyse gab:

Ag	Br	Cl	Summe
66,862	20,088	13,050	100,00

Plattner stellte hiernach die Formel 2 AgBr + 3 AgCl auf. Breithaupt betrachtet das Mineral als besondere Species, und nennt es Embolit.

Organoide. Honigstein.

Kenngott (2) bestimmte am Honigstein von Artern die Neigung von ∞ P ∞ : P = 120° 40′ bis 120° 55′, den Endkantenwinkel von P = 118° 11′ und den Seitenkantenwinkel von P = 93° 2′. Den letzten Winkel hält er für den richtigsten.

Hatchettin.

J. Rittler (3) hat in den Sphärosideritkugeln von Rossitz in Mähren Hatchettin gefunden. Nach Haidinger's Beschreibung ist derselbe im Aeufseren dem Ozokerit sehr ähnlich, aber weicher. Seine Härte ist = 1, das spec. Gew. nach Patera's Bestimmung = 0,892 und sein Schmelzpunkt = 71°. In Terpenthinöl löst er sich leicht, in Aether nur schwierig, in Alkohol gar nicht. Eine Analyse steht von Redtenbacher zu erwarten.

Dopplerit.

Mit dem Namen Dopplerit bezeichnete Haidinger eine in grofser Menge in einem mächtigen Torflager unweit Aussee in Steyermark vorkommende und dort Modersubstanz genannt Masse. Nach Doppler's (4) und Hai-

(1) Pogg. Ann. LXXVII, 134; im Ausz. Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 55. — (2) Kenngott's min. Untersuchungen, 1849, 1. Heft, 17. — (3) Wien. Acad. Ber. 1849, Mai, 312. — (4) Wien. Acad. Ber., November u. December, 289.

Dopplerit. dinger's (1) Beschreibung ist dieselbe im frischen Zustande gelatinös, fettartig glasglänzend, bräunlich schwarz mit dunkel holzbraunem Strich, und in dünnen Blättchen, welche unter dem Mikroscop feine organische Fasern zeigen, mit röthlichbrauner Farbe durchscheinend. Ihr specifisches Gewicht ist nach Foetterle = 1,089. An der Luft wird die Substanz sehr elastisch und dem Cautschuk ähnlich. — Nach Schrötter (2), welcher dieselbe analysirte, ist sie nach dem Austrocknen bei 100°, wobei sie 78,5 pC. Wasser verliert, vollkommen glasglänzend und gleicht sehr dem aus Steinkohlentheer dargestellten schwarzen Pech. Aus der trockenen Substanz zieht Kalilauge Nichts aus, aber von der frischen löst dieselbe 14,6 pC. (auf die trockne Masse berechnet = 68 pC.), welche durch Salzsäure wieder abgeschieden werden und nach dem Trocknen der ursprünglichen Masse wieder vollkommen ähnlich sind. Beim Kochen mit Kalilauge entwickelt sich Ammoniak aus der frischen Substanz. Eine Verbrennung mit Sauerstoffgas gab (nach Abzug der Asche und von 1,03 pC. Stickstoff auf 100 Th. berechnet) 51,63 pC. Kohlenstoff, 5,34 Wasserstoff und 43,03 Sauerstoff (woraus sich die empirische Formel $C_8H_5O_5$ berechnet, welche 51,61 Kohlenstoff, 5,37 Wasserstoff und 43,01 Sauerstoff fordert). Schrötter betrachtet die Substanz mit Recht als eine mehr als gewöhnlich homogene Torfmasse, welche bei ihrer Bildung aus Cellulose Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Wasser abgegeben habe. (Setzt man die Formel der Cellulose = $C_8H_7O_7$, so sind demnach 2 HO ausgetreten.)

Ueber eine fettartige Substanz aus Braunkohlen (Cerinin) vergl. S. 710.

(1) Wien. Acad. Ber. 1849, Nov. u. Dec., 287. — (2) Daselbst, 285.

Chemische Geologie.

Allgemeines. Magnetismus der Gesteine.

Hinsichtlich Delesse's (1) Untersuchungen über die magnetische Kraft der Felsarten vergl. S. 170. Delesse hat ferner seine im vorigen Jahresbericht S. 1234 besprochenen Schmelzversuche mit Gebirgsarten fortgesetzt (2) und die Gläser auf ihren Magnetismus untersucht (3).

Vulkanische u. metallische Emanationen und Gangbildungen.

Elie de Beaumont (4) hat eine geistvolle Arbeit über die vulkanischen und metallischen Emanationen und Gangbildungen mitgetheilt, wie sie in den verschiedenen geologischen Epochen Statt gehabt, und hat daran Betrachtungen über die Entwicklung der unorganischen Natur geknüpft, durch welche er eine Stufenfolge der Phänomene bei der Gestaltung der festen Erdkruste darzuthun sucht. Ein Blick auf die beiliegende Tabelle wird die Grundsätze verdeutlichen, von denen er ausgegangen ist. Die heutigen Vulkane bringen einestheils Laven hervor, anderntheils erscheinen in den Suffionen, Solfataren und Mineralquellen verflüchtigte Stoffe an der Oberfläche. Bei den alten vulkanischen und basischen Gesteinen besteht ebenfalls noch diese Trennung, aber je weiter man nach dem Granite und den granitischen Gesteinen hinkommt, desto weniger treten die

(1) In den S. 170 angeführten Abhandlungen; auch Jahrb. Miner. 1849, 285. — (2) Bull. géol. [2] IV, 1380. — (3) Ann. min. [4] XVI, 367; Compt. rend. XXX, 84; Instit. 1850, 33. — (4) Bull. géol. [2] IV, 1249.

Vulkanische u. metallische Emanationen und Gangbildungen.

beiden Arten eruptiver Thätigkeit, die nach Art der Laven und die nach Art des Schwefels, getrennt auf. Dagegen offenbaren sich chemische und physikalische Thätigkeiten einer andern Art. Nebst der Wärme spielte dabei das Wasser eine Hauptrolle; die Kieselerde hat beträchtlich zugenommen, und mit ihr die Zahl der Elemente, die aus dem Erdinnern an die Oberfläche gebracht wurden. Von den Elementen, welche in dem Granit vorkommen, hat nur eine kleine Anzahl eine Bedeutung in der jetzigen Natur. Durch die Bildung des Granits wurden also nach Beaumont Stoffe fixirt, die in den späteren Zeiten einen zerstörenden Einfluſs auf die organische Natur geäuſsert haben würden. Es blieben nur Körper von mäſsiger Energie zurück, aber das Gleichgewicht zwischen der organischen Welt und der für sie nöthigen Stoffe war hergestellt und wird erhalten, wie eine Vergleichung auf der Tabelle zwischen den Elementen der organischen Körper und den in der Natur verbreitetsten und in vulkanischen Emanationen der Jetztzeit vorkommenden zeigen wird.

In den ältesten krystallinischen Gesteinen, welche die erste Hülle der Erde bildeten, ist der Reichthum an Elementen der gröſste, ebenso in ihren unmittelbaren Emanationen, als welche Beaumont die Gangbildungen des Granits bezeichnet, die er mit dem allgemeinen Namen Zinnerzgänge benennt. Nächst diesen kommen jüngere Gänge, die sich durch die Emanationen weniger kieselerdereicher Massen bildeten, deren Ausgangspunkt tiefer im Inneren der Erde liegt. Es sind dies die gewöhnlichen Gänge und zu ihnen gehören namentlich die Bleiglanzgänge. Den dritten Grad bilden die Mineralwässer, die eine Fortsetzung der verschiedenen Emanationsphänomene ausmachen. Den vierten Grad bilden die Emanationen der Vulkane, die etwas ärmer als die Mineralwässer an Elementen sind, aber Aehnlichkeit mit ihnen haben. Die älteste Zeit der Granitbildung zeichnet sich auch durch eine Fixirung von Silicium und Kalium aus, wahrscheinlich durch die

Vertheilung der Elemente in der Natur.

(Zu S. 784 gehörig.)

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
	Verbreitetste Elemente der Erdoberfläche	Organische Körper	Mineralquellen	Vulkanische Emanationen	Neue vulkanische Gesteine	Alte vulkanische Gesteine	Basische Gesteine	Unverbunden vorkommende Elemente.	Meteorsteine	Granite	Zinnerzgänge	Gewöhnliche Gänge und Geoden
Kalium . .	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*
Natrium .	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*
Lithium .	—	—	*	—	—	—	—	—	—	*	*	—
Baryum .	—	—	*	—	—	—	—	—	—	—	*	*
Strontium .	—	—	*	—	—	-(3)	—	—	—	—	—	*
Calcium .	*	*	*	*	*	*	*	—	*	*	*	*

Beziehungen zu den Graniten, und ihre Entstehung steht in

rung von Silicium und Kalium aus, wahrscheinlich durch die

gröfsere Oxydationsfähigkeit derselben; andere Körper blieben unoxydirt in der Tiefe, wie das Palladium, Rhodium, Platin, Osmium, Iridium u. s. w., und wurden nur gelegentlich an die Oberfläche gebracht.

Vulkanische u. metallische Emanationen und Gangbildungen.

Die gewöhnlichen Erzgänge, die man wegen des vorherrschenden Minerals Bleiglanzgänge nennen kann, hält Beaumont für das ganz Analoge der heutigen vulkanischen Emanationen und der Absätze aus Mineralquellen, und zwar glaubt er sie gebildet durch eine Sublimation, bei welcher Wasserdampf die Stoffe mit fortgerissen; sie unterscheiden sich von den jetzigen Erscheinungen dieser Art nur dadurch, dafs sie älteren Eruptivgesteinen untergeordnet sind, während Mineralwasser sich besonders in Ländern mit vulkanischer Thätigkeit finden, oder wenigstens da, wo die Erdrinde vielen Störungen unterworfen gewesen ist. Die Verflüchtigung der metallischen Substanzen in den Bleierzgängen und den ihnen analogen fand durch s. g. mineralisirende Stoffe Statt, wie Schwefel, Selen, Arsen, Phosphor, Antimon, Tellur, Chlor, Jod, Brom. Die Gegenwart oxydirter Metalle an der Oberfläche vieler Gänge schreibt er den von der Oberfläche niedergestiegenen und mit Sauerstoff beladenen atmosphärischen Gewässern zu, während die nicht oxydirten Substanzen, welche die eigentlichen Gänge bilden, von den Hauptquellen herrührten, oder von Dämpfen, welche direct aus noch nicht erkalteten Gesteinen kamen. Nach dieser Entstehungsweise begreift man auch die Art, wie die Metalle gewöhnlich in den Gängen associrt sind, indem solche von gleichen chemischen Eigenschaften zusammen vorkommen, z. B. Nickel und Kobalt, Eisen und Mangan, Antimon und Arsen.

Dagegen unterscheiden sich die Zinnerzgänge oder die ihnen analogen durch die Gegenwart wasserfreier Silicate, durch Quarz als Gangart, durch die Abwesenheit der mineralisirenden Körper, ferner, wie die Tabelle zeigt, durch die grofse Menge einfacher Körper, durch ihre constanten Beziehungen zu den Graniten, und ihre Entstehung steht in

Vulkanische u. metallische Emanationen und Gangbildungen.

engster Beziehung zu der Entstehung des Granits selbst. Diesem letzteren legt Beaumont eine eruptive Entstehungsweise bei erhöhter Temperatur bei, und hat die Ansicht, dafs eine wässrige oder gelatinöse Beschaffenheit der Kieselerde dabei Statt hatte. Bei der Bildung der Mineralien, welche der Granit und die Zinnerzgänge umschliefsen, scheinen ihm einzelne Elemente eine ähnliche Rolle gespielt zu haben, wie das Chlor, der Schwefel in den heutigen Laven, aber es waren viel energischere Agentien, welche das Wolfram, das Molybdän, das Tantal u. s. w. mit sich fortführten, und er schliefst sich der Meinung von Daubrée an, dafs das Fluor, der Phosphor, das Bor solche Agentien gewesen sind. Die Zinnerzgänge scheinen also die ersten Fumarolen granitischer Massen gewesen zu sein, wie die jüngeren Erzgänge die Fumarolen der eruptiven Gesteine, denen sie untergeordnet sind.

Bildungsweise der Mineralien und Erze in Gängen.

Daubrée (1) ist durch directe Versuche (2), sowie durch die Betrachtung des geologischen Vorkommens, zu der Ueberzeugung gekommen, dafs Zinnstein, Titansäure (Brookit, Anatas, Rutil), Eisenglanz und zum Theil auch der Quarz ihren Ursprung einer Zersetzung von Fluorüren und Chlorüren durch Wasserdämpfe verdanken, dafs es also in früheren Perioden Flufssäure führende Fumarolen gegeben habe, die sich, wie z. B. in Oisans, inmitten eines Erhebungskraters befanden. Daubrée zieht aus diesen Untersuchungen den Schlufs, dafs diese Art der Bildung, bei welcher die fixesten Mineralien flüchtig wurden, eine grofse Rolle bei dem Metamorphismus der Gesteine gespielt habe, und dafs die Flufssäure in den Graniten ebenfalls aus dieser Quelle stamme.

(1) Compt. rend. XXIX, 227; Instit. 1849, 292; Arch. ph. nat. XII, 147; Ann. min. [4] XVI, 129; Jahrb. Miner. 1849, 712; Sill. Am. J. [2] IX, 122; Dufrénoy's Bericht an die Academie Compt. rend. XXX, 383; Froriep's Berichte aus d. Natur- u. Heilkunde 1850, Nr. 39. — (2) Vergl. diesen Jahresbericht S. 11.

Gesellschaftliches Zusammenvorkommen (Paragenesis) d. Mineralien.

Es kann nicht in Abrede gestellt werden, dafs in dem gesellschaftlichen Zusammenvorkommen der Mineralien bestimmte Gesetze herrschen, und in der Natur das Dasein gewisser Mineralien von dem Dasein anderer bedingt ist. Wenn wir auch nur erst in wenigen Fällen im Stande sind, uns eine richtige Vorstellung von dem genetischen Zusammenhang dieser Erscheinungen zu machen, so ist doch schon eine genaue Feststellung der Thatsachen selbst von hohem Interesse, und A. Breithaupt, welcher das Ganze derselben mit dem Namen der *Paragenesis der Mineralien* bezeichnet, hat uns seine Erfahrungen darüber in einem besonderen Werke (1) mitgetheilt, welches indessen wegen der Reichhaltigkeit des Stoffs keinen Auszug zuläfst. Wir machen nur darauf aufmerksam, dafs der Gegenstand auch seinen practischen Werth hat, indem dem Bergmann die Aufsuchung nützlicher Mineralien erleichtert wird, wenn die Umstände bekannt sind, in deren Begleitung Erfolg zu erwarten ist. In Bezug auf die Bildungsgeschichte ist natürlich eine genaue Erforschung des Alters verschiedener Körper, wie sich dasselbe aus ihrer Succession ergiebt, von hoher Wichtigkeit, und in dieser Beziehung wird das Werk von Breithaupt als Grundlage für ähnliche Forschungen dienen. Wir theilen hier nur noch die Reihe der von Breithaupt aufgezählten Gangformationen mit. Es sind dies Gruppen in Gängen zusammenvorkommender und in einer bestimmten Succession sich folgender Mineralien, welche durch die Gangstructur erkannt wird. Die Aufzählung fängt von der ältesten an, und die jüngste macht den Schlufs. Benannt werden sie nach den vorwaltend in ihnen auftretenden Mineralien, und Breithaupt zählt bei allen die ihm bekannt gewordenen Fälle von Paragenesis auf.

1. Pyroxen-Granat-Pyrit-Blende-Formation; 2. Titan-Formation; 3. Edle Quarz-Formation; 4. Pyritische Blei-Zink-Formation; 5. Aeltere Kobalt-Formation; 6. Zinn-

(1) Die Paragenesis der Mineralien. Freiberg, 1849.

Gesellschaftliches Zusammenvorkommen (Paragenesis) d. Mineralien.

Scheel-Formation; 7. Tellur-Gold-Formation; 8. Klinoëdritische (1) Blei-Zink-Formation; 9. Eisenspath-Formation; 10. Kupfer-Formation; 11. Antimon-Formation; 12. Mangan-Eisen-Formation; 13. Fluor-Baryt-Formation; 14. Jüngere Kobalt-Nickel-Formation; 15. Barytische Blei-Zink-Formation; 16. Barytische Kupfer-Formation; 17. Edle Geschicke-Formation (2) oder Silber-Formation; 18. Barytische Merkur-Formation; 19. Zeolith-Formation; 20. Phosphat-Formation.

Ueber die geographische und geologische Vertheilung der Mineralien, Erze und Felsarten mit Beziehung zu ihrer Entstehung hat Boué (3) geschrieben.

Zersetzung von Gesteinen durch Wasser.

W. B. Rogers und R. E. Rogers (4) haben der englischen Naturforschergesellschaft ihre Untersuchungen der Wirkungen von reinem und kohlensäurehaltigem Wasser auf Mineralien und Felsarten vorgelegt, von denen wir bereits im vorigen Jahresbericht das Wesentliche mittheilten (5). Dabei finden sich noch Versuche über die relative Löslichkeit des kohlens. Kalks und der kohlens. Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser. Diese widersprechen der angenommenen gröfseren Löslichkeit des kohlens. Kalks und der darauf gegründeten Theorie einer Dolomitbildung durch Ausziehung der ersteren und relativer Zunahme der kohlens. Magnesia. Bei dem Ausziehen eines gepulverten Dolomits mit kohlensäurehaltigem Wasser fand sich, dafs die kohlens. Magnesia sich in einem gröfseren Verhältnifs zum kohlens. Kalk in der Lösung findet, als es dem gepulverten Gestein entspricht. In Stalactiten der Höhle von Weyer in Virginien finden sich zwar nur Spuren von Magnesia, aber in diesem Fall

(1) Breithaupt versteht unter Klinoëdrit ein mineralogisches Genus in der Ordnung der Glanze, welches das krystallisirte Weifsgiltigerz, das Schwarzgiltigerz, das Schwarzerz, die Fahlerze, den Tennantit, die Kupferblende und den Zinnkupferglanz in sich begreift. — (2) Silber mit Mifspickel, Quarz u. s. f. — (3) Mém. de la soc. géol. de France III, 1. partie; Arch. ph. nat. XII, 326 (kurze Anzeige). — (4) Instit. 1849, 399. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1245.

sei die kohlens. Magnesia durch die Meteorwasser in gröfsere Tiefen geführt worden, was auch durch ihre grofse Menge in den Quellen der Nachbarschaft bewiesen zu werden scheint.

Abhängigkeit der Quellenbestandtheile v. d. Terrain.

Grange, dessen vergleichender Untersuchungen der Wasser verschiedener geologischer Formationen und ihres Gehaltes an Salzen nach der Höhe ihres Vorkommens bereits erwähnt wurde (1), hat dieselben fortgesetzt (2) und namentlich die geologischen Verhältnisse erforscht, unter welchen Kropf und Cretinismus in der Schweiz und in Savoyen auftreten. Dabei hat sich ihm die Ansicht bestätigt, dafs die Ursache dieser Krankheiten im Trinkwasser liegt, und zwar in dem Gehalte desselben an Magnesia. Er fand, dafs der Kropf in den Alpen endemisch unterhalb und auf magnesiareichen Formationen vorkommt, und zwar auf der Meeresmolasse, der Nagelfluh, deren Quellen sehr viel Magnesia enthalten, dem Lias und den Hornblendegesteinen; dafs er sich hauptsächlich auf den Trennungslinien findet, welche die Terrains in Streifen theilen, die der Richtung der grofsen Kette parallel sind, und wo man gleichförmige Lager von Gyps und Dolomit antrifft; dafs er über diesen Formationen verschwindet, unter und auf ihnen aber seine gröfste Intensität hat. Auf dem oberen und unteren Kreidekalk, auf der oberen Jurabildung, wo magnesiareiche Gesteine fehlen, ist der Kropf ganz unbekannt.

Gasentwicklung.

S. S. Howard (3) berichtet über eine merkwürdige freiwillige Gasentwicklung bei dem Dorfe Charlemont in Staffordshire, auf deren Entdeckung ein Arbeiter durch die Abwesenheit aller Vegetation an einer Stelle geleitet wurde. Indem derselbe Röhren in die Erde pflanzte, verschaffte er sich einen beständigen Gasstrom, der mit einer hellen, bläulichen, blassen, Hitze und Licht gebenden Flamme brannte,

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 996. 1247. — (2) Compt. rend. XXIX, 695; Pharm. Centr. 1850, 93; Arch. ph. nat. XIII, 251. — (3) Instit. 1849, 406; Chem. Gaz. 1849, 409.

Gasentwickelung.

und dasselbe fand er auch in seiner Hütte, die 150 Ellen von dieser Stelle entfernt war, so dafs er und sein Nachbar 9 Gasröhren anbringen konnten, ohne eine Abnahme des Gases, selbst nach mehrwöchentlichem Brennen, gewahr zu werden. Der Ort ist mehr als eine englische Meile von von jedem Kohlenbergwerke entfernt, aber in der Nähe kommen mehrere Verwerfungsspalten in dem Terrain vor, und es ist wahrscheinlich, dafs das Gas durch diese seinen Weg aus den grofsen Kohlenablagerungen der Nachbarschaft findet. Nach der Analyse von Howard besteht das Gas aus Kohlenwasserstoff, und zwar fand er in 1000 Volumen 996 Volume Kohlenwasserstoffgas C_2H_4, 3 Volume Kohlensäure und 1 Volum Wasserdampf und Stickstoff. Das spec. Gew. des Gases ist 0,56126. Seine Zusammensetzung ist etwas verschieden von der des natürlichen Sumpfgases und von dem Gas in alten Bergwerken, und zwar darin, dafs es weniger Kohlensäure und Stickstoff enthält.

Ursprung der Kohlensäure.

G. Bischof (1) fand, dafs die Kohlensäure aus dem kohlens. Kalk, kohlens. Eisenoxydul und kohlens. Magnesia durch Kieselsäure unter Mitwirkung siedenden Wassers allmälig ausgeschieden wird, und zwar durch Kieselsäure in ihrer löslichen wie unlöslichen Modification (gepulvertem Quarz). Aus kohlens. Magnesia treibt sogar schon siedendes Wasser die Kohlensäure aus. Die Kohlensäure-Exhalationen aus dem Erdinnern (Laacher See, Eifel), namentlich aber die aus den Suffionen von Toscana, haben nach Bischof einen solchen Ursprung. In einer Tiefe von 8600′ herrscht nach dem Gesetz der Temperaturzunahme im Erdinnern schon Siedehitze, und diese Tiefe ist wohl noch innerhalb des Thonschiefergebirges. Finden sich dort Kalksteinlager und quarzhaltige Gesteine, und tritt Wasser zu, so mufs selbst in jener geringen Tiefe Kohlensäure entbunden werden.

(1) Verhandl. d. rhein. naturf. Gesellschaft zu Bonn, 1849, 23. Febr.; Jahrb. Miner. 1849, 725.

Kohlensaurer Kalk im Meerwasser.

J. Davy's (1) Wahrnehmung, dafs der Gehalt an kohlens. Kalk im Meerwasser in der Nähe von Küsten zunimmt und in weiter Entfernung vom Lande fast verschwindet, ist für die Geologie von Wichtigkeit, hinsichtlich der Entwicklung kalkabsondernder organischer Wesen in der Nähe der Küsten.

Bildung von Schwefel, Gyps, Anhydrit und Alaunstein.

Coquand (2) hat sehr werthvolle Beiträge zur Bildungsgeschichte des Schwefels, Gypses, Anhydrits und Alaunsteins in den Solfataren, Alaungruben und Lagoni von Toscana mitgetheilt, welche alle, obgleich in verschiedenen Graden, die letzte Aeufserung der vulkanischen Thätigkeiten sind, die den Boden von Toscana betroffen und unter denen die Erscheinung plutonischer Gesteine und die Bildung von Erzlagerstätten die Zeit der gröfsten Intensität bezeichnen. Die schöne Arbeit läfst nicht wohl einen Auszug zu; bemerkenswerth ist der darin nachgewiesene innige Verband der Antimonerzgänge mit den Solfataren, die fortwährend Statt findende Pseudomorphosenbildung von Quarz nach Antimonglanz in den Solfataren von Pereta, in dem Macigno, also in einem Gestein, das nach den meisten Geologen den obersten Theilen der Kreideformation angehört. — Die Bildung des eisenfreien Alaunsteins in Pereta aus den den Kalksteinen untergeordneten Schiefern geschieht dadurch, dafs lösliche Eisenverbindungen gebildet werden, welche beständig ausgewaschen werden, und dafs unlöslicher Alunit zurückbleibt, welcher diese von einem Ueberschufs an Thonerde herrührende Unlöslichkeit erst durch Rösten verliert.

Ehrenberg (3) hat zum erstenmal Infusorien (45 Arten) in einem Gyps und zwar aus Kleinasien beobachtet, und es ergab sich durch deren Bestimmung, dafs der Gyps eine Süfswasserbildung ist, und wahrscheinlich der Braun-

(1) Vergl. S. 611 und die dort mitgetheilte Bemerkung White's. — (2) Bull. géol. [2] VI, 91; Jahrb. Miner. 1849, 484. — (3) Berl. Acad. Ber. 1849, 193; Arch. ph. nat. XII, 252; Instit. 1849, 418.

Bildung von Schwefel, Gyps, Anhydrit und Alaunstein.

kohlenformation angehört. Er enthielt 38 Polygastrica, 6 Phytolitharia und 1 Entomostraca.

T. S. Hunt (1) zeigte den Zusammenhang, der zwischen den Gypsablagerungen und den freie Schwefelsäure enthaltenden Quellen der Onondaga-Salzgruppe des oberen silurischen Systems in Canada besteht. Die Gypsablagerungen jener Gegend erheben sich immer in Hügeln oder domförmigen Massen von 1 bis 400 Fufs im Durchmesser. Diese ruhen auf ungestörten Kalksteinschichten, während die oberen Schichten aufgeworfen sind und auf den Seiten der Gypshügel ruhen, zum Theil auch verschwunden sind. In einem Falle geht ein dünner Gypscylinder durch mehrere Kalksteinschichten und endigt in einem Kegel von der gewöhnlichen Form, welcher von dem Tertiärthon der Umgegend umgeben, also ganz jugendlichen Ursprungs ist. Es ist auch eine Erfahrung im westlichen New-York, dafs seit der ersten Colonisation des Landes oft solche Gypskegel entstanden sind und die Fundamente von Häusern durch ihre allmälige Erhebung zerstört haben. Hunt leitet nun die Entstehung des Gypses von der Wirkung der Schwefelsäure auf den Kalkstein her, hat aber noch keine Ansicht geäufsert, wo er den Ursprung der Schwefelsäure selbst sucht. Der Gehalt der Quellen an freier Schwefelsäure und an Basen ist sehr veränderlich, und Hunt sucht die Ursache dieser Veränderlichkeit in dem Schutz, den der gebildete Gyps dem Quellenrohr gewährte. Bei der Tuscarora-Quelle wurde diese grofse Veränderlichkeit beobachtet, aber so wie der Zustand der benachbarten Vegetation den Beweis lieferte, dafs der Procefs neuen Ursprungs sei, so scheint er doch bei ihr schon zu Ende zu sein. Die Kohlensäure, welche sich nach dieser Erklärung entwickeln sollte, wurde noch nicht aufgefunden, nur eine kleine Menge Kohlenwasserstoffgas wurde wahrgenommen.

(1) Sill. Am. J. [2] VII, 175; die Analyse der Tuscarora-Quelle vergl. S. 621.

Wassergehalt d. Feldspathgesteine.

Deville und Durocher (1) widersprechen der Annahme eines ursprünglichen Wassergehaltes der Feldspathe in den Feldspathgesteinen. — Delesse (2) nimmt nicht nur diesen an, sondern leitet auch den Wassergehalt der Basalte u. s. w. nicht, wie seither geschah, von der innigen Mischung eines wasserhaltigen Minerals (Zeoliths) her, sondern gerade von dem Wasser, welches in die Zusammensetzung der Feldspathe und der andern Mineralien eintritt. Er wurde auf diese Annahme besonders durch die Untersuchung der Melaphyre geführt, die ebenfalls Wasser enthalten und in deren Masse man doch noch nie einen Zeolith gefunden. Die in den Drusen dieser Gesteine enthaltenen Mineralien seien ganz verschieden von denen in der Masse. Wenn Zeolithe einen Bestandtheil der Melaphyre ausmachten, so müfste die Kieselerde bei der Behandlung mit Säuren eine Gallerte bilden, was nicht der Fall sei. Durch Salzsäure werde zwar aus den Basalten gelatinöse Kieselerde ausgeschieden, diese rühre aber von dem Olivin her; auch werde der Labrador und der Augit mehr oder weniger angegriffen. Die Reinheit der Spaltungsflächen gewisser Feldspath- oder Augitkrystalle, in welchen man Wasser finde, schliefse die Gegenwart eines Zeoliths aus, und das in den ersteren chemisch gebundene Wasser sei die wahre Quelle des Wassergehaltes der Feldspathgesteine.

Producte brennender Kohlenflötze.

C. Blondeau (3) hat die Ausblühungen des brennenden Berges bei Cransac im Departement des Aveyron untersucht (ein brennendes, stark schwefelkieshaltiges Kohlenlager), und hat darauf die Angabe einer unmittelbaren Erzeugungsweise der Schwefelsäure gegründet (4). Er fand in 100 Theilen: schwefels. Thonerde-Kali 24,25, schwefels. Thonerde 53,31, schwefels. Magnesia 3,47, schwefels. Mangan 1,35, schwefels. Eisen 10,29, freie Schwefelsäure 7,33. Aufserdem

(1) Bull. géol. [2] VI, 387. — (2) Bull. géol. [2] VI, 393; Froriep's Ber. aus d. Natur- u. Heilk. 1850, Nr. 84; im Ausz. Arch. ph. nat. XII, 323. — (3) Compt. rend. XXIX, 405. — (4) Vergl. S. 641.

treten als Sublimationsproducte noch Schwefelkrystalle und Salmiak auf.

Versteinerungen im Talkschiefer.

Coquand (1) beschreibt das Vorkommen einer Lima gigantea in einem Talkschiefer aus dem Golf von Spezzia. Die Schale war in einen sehr krystallinischen, feinkörnigen Marmor übergegangen. Talk als Versteinerungsmittel von Farnkräutern war schon früher von Moutiers in Savoyen bekannt (2).

Ungeschichtete Gesteine. Granitbildung.

Scheerer (3) sucht die von Durocher gemachten Einwendungen gegen seine Bildungstheorie des Granits zu entkräften. Wir müssen auf die Abhandlung selbst verweisen.

Pegmatit.

Delesse (4) hat den Pegmatit der Vogesen untersucht. Dieser bildet unregelmäfsige Gänge, die ohne bestimmte Richtung die granitischen Gesteine der Vogesen durchdringen; er findet sich immer mit Turmalin und spielt dieselbe Rolle, wie der Schörlfels in Cornwall. Er besteht aus weifsem Quarz, fleischrothem Feldspath, silberglänzendem Glimmer und dunkelgrünem Turmalin, und gehört zu den an Kieselerde reichsten Varietäten des Granits, indem seine Masse bis zu 78 pC. enthielt. Die Untersuchung des Orthoklas und Glimmer vergl. S. 746 u. 752.

Felsitporphyr.

Hochmuth (5) hat Untersuchungen der Porphyre von Löbejün bei Halle mitgetheilt.

A. Porphyr des Schiedsberges. Schmutzig gelb, dicht und fest. Enthält Orthoklas und Albit (wahrscheinlicher als Oligoklas), kleine Partieen von grünschwarzem Augit und selten Quarz. Spec. Gew. = 2,6317. — B. Porphyr aus dem Martinsschacht. Grundmasse dunkelbraunroth, in's Braungelbe und Grüne und Blaue. Die Feldspathkrystalle sind kleiner und undeutlicher. Einzelne Stellen haben das

(1) Bull. géol. [2] VI, 525. — (2) Naumann's Handbuch der Geognosie I, 830. — (3) Bull. géol. [2] VI, 644; vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1267. — (4) Ann. min. [4] XVI, 97; J. pr. Chem. XLVII, 460; im Ausz. Arch. ph. nat. XI, 318; Compt. rend. XXIX, 24; Ann. ch. phys. [3] XXVIII, 124. — (5) Aus dem Bergwerksfreund 1847, XI, 441 in Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 181; vergl. Naumann's Geognosie I, 609.

Aussehen von Augit. Spec. Gew. der gewöhnlichen Abänderung (a.) = 2,6486, einer lichtgrünen Abänderung (b.), bei welcher die Feldspathausscheidungen ganz zurücktreten, = 2,683. — C. Sogenannter Grünstein, als das äufserste Ende des Porphyrs eine muldenförmige Vertiefung im Kohlengebirge ausfüllend. Dunkellauchgrün, dicht, sehr hart. Durch die Loupe erkennt man Feldspath und selten Quarz. Steht durch die Abänderung b. des vorigen mit dem Porphyr in umittelbarem Zusammenhang. Spec. Gew. = 2,766.

Felsit-porphyr.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO	KO	Verlust	Summe
A	66,19	13,43	6,46	2,36	0,46	2,56	5,08	2,57	99,11
B a.	64,25	12,64	8,63	1,14	2,50	2,60	4,33	1,15	97,24
B b.	61,50	13,78	11,89	1,58	1,20	7,39 *)		2,66	100
C	59,87	11,21	14,88	5,87		5,09		2,54	99,46

*) Verlust.

Hochmuth berechnet hiernach die Gemengtheile folgendermafsen :

	A	B a.	C
Kalifeldspath	30,61	25,87	23,33
Natronfeldspath	21,71	21,93	10,27
Augit	20,50	27,38	46,97
Quarz	19,90	16,94	11,46
Thonerde	3,79	3,97	5,01
Summe		96,09	97,07

Der jüngere Porphyr von Wettin (spec. Gew. 2,483) enthält nach Hochmuth 75,82 pC. SiO_3, 8,73 Al_2O_3, 3,65 Fe_2O_3, 1,45 MgO, ist also von dem vorigen verschieden.

Delesse (1) beschreibt einen Porphyr von Schirmeck in den Vogesen, welcher gangförmig einen devonischen Kalk durchbricht. Er besteht aus einem Feldspathteig, aus Oligoklas (vergl. diesen Jahresber. S. 747) und aus Glimmer. Der Teig enthält kohlens. Kalk, und seine Kieselerdemenge characterisirt ihn als dichten Oligoklas.

Delesse (2) theilt ferner seine Untersuchungen über den Quarzporphyr (Feldspathporphyr, rother Porphyr) mit,

(1) Ann. min. [4] XVI, 362. — (2) Ann. min. [4] XVI, 233; Bull. géol. [2] VI, 629; Jahrb. Miner. 1850, 186.

Felsitporphyr.

die neben Bekanntem auch einiges Neue enthalten. Der Feldspath des triklinometrischen Systems, der neben einem monoklinometrischen sich findet, ist nach Delesse Andesin (1), zuweilen auch Oligoklas, aber nicht Albit, den er bis jetzt in keinem granitischen Gesteine traf. Die Grundmasse der rothen Porphyre hält Delesse für einen Ueberrest der Krystallisation, bestehend aus Kieselerde in Verbindung mit Thonerde, Eisenoxyd, Kalkerde, Magnesia und Alkalien, mit einem Wort, mit allen Basen, welche sich in den Mineralien der Felsart finden. Es ist ein Feldspathteig, ohne dafs seine Zusammensetzung die eines bestimmten Feldspaths hat. Gleiches nimmt auch Delesse von allen Porphyrgesteinen, wie den Melaphyren, Basalten, Laven an, von welchen er nicht glaubt, dafs der dichte, die Krystalle umgebende Teig aus irgend einem bestimmten Mineral besteht.

Die Zusammensetzung der ganzen Masse des Quarzporphyrs fand Delesse wie folgt (A Porphyr von Montreuillon; B Porphyr von Saulieu, Côte d'Or) :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	KO NaO MgO	Verlust	Summe
A	71,7	15,0	2,9	—	0,4	8,8	1,2	100,0
B	77,5	12,9	2,5	Spur	0,4	5,9	0,8	100,0

Der wohl characterisirte Quarzporphyr, in welchem sich Krystalle oder Körner von Quarz befinden, hat einen Kieselerdegehalt, der immer gleich, oder selbst höher ist, wie der eines an Kieselerde reichen Granits; er wechselt zwischen 70 bis 80 pC. Auch enthält er nur einige Tausendtheile Kalkerde, wie der Granit, aber mehr Eisenoxyd und weniger Alkalien.

Diorit.

Der Diorit von Pont-Jean in den Vogesen besteht nach Delesse (2) wesentlich aus actinotartiger Hornblende und einem Labrador (etwa 47 pC. Hornblende und 53 pC. Feld-

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1183; Arch. ph. nat. XIII, 235. — (2) Ann. min. [4] XVI, 389; Compt. rend. XXX, 176; Pharm. Centr. 1850, 222.

spath). Ueber diese beiden Mineralien vergl. S. 741 u. 748. Aufserdem ist bald mehr, bald weniger von einer Grundmasse zugegen, die wohl ebenfalls die genannten Gemengtheile, sowie auch wohl Chlorit oder Grünerde und ein zusammengesetztes Carbonat von Eisenoxydul, Magnesia und Kalkerde enthält. Durch strahlenförmige Anordnung des Labradors von einem Mittelpunkt erhält dieser Diorit oft eine kugelförmige Structur. — In geringer Menge sind ausserdem noch Titaneisen, Eisenkies, Epidot, Quarz und Kalkspath zugegen.

Diorit.

Der von Delesse beschriebene (1) Diorit von Faymont in den Vogesen enthält Quarz, besonders in Gängen, Andesinfeldspath (vergl. S. 748), Hornblende (vergl. S. 741), Glimmer und Sphen. Der Feldspath häuft sich bisweilen strahlenförmig um einen Mittelpunkt an, und es entsteht ein wahrer Kugeldiorit.

Aphanit.

Delesse (2) untersuchte den Aphanit von Saint-Bresson (Haute Saône). Dieser ist von dunkelgrüner, etwas in's Grünschwarze ziehender Farbe; man bemerkt in ihm grünschwarze, mikroscopische, etwas faserige Blättchen, die hornblendeartig sind, hier und da etwas Eisenkies und sehr feine Aederchen von pistaziengrünem Epidot; im Ganzen aber ist er homogen und scheint aus einem körnigen Feldspathteig gebildet zu sein, der mit weifser Rinde verwittert und in welchem sehr feine Streifen einen triklinometrischen Feldspath andeuten. Sein spec. Gew. ist 2,968. Seine Zusammensetzung ist :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO_2	MgO	NaO	KO	Verlust	Summe
46,83	30,33		Spur	9,55	6,86	3,57	0,81	1,99	100,00

Wo dieser Aphanit den Granit durchbricht, verändert der letztere sein Korn, und wird zu einem allmählig in Aphanit verlaufenden feldsteinartigen Gestein. Das letztere enthielt

(1) Ann. min. [4] XVI, 356. — (2) Ann. min. [4] XVI, 347; Arch. ph. nat. XIII, 232.

Aphanit. Kieselerde 63,80 pC., Thonerde und etwas Eisenoxydul 18,67, Kalkerde 2,25, Magnesia, Alkalien, Wasser und Verlust 15,28. Der Aphanit enthielt dagegen an der Berührungsfläche 46,47 pC. Kieselerde und nur 7,57 pC. Kalkerde. Der Granit hat also durch die Berührung mit dem Aphanit eine Verminderung an Kieselerde erfahren, was durch einen Zuwachs an Basen aus dem aufgestiegenen Aphanit erklärt werden kann, eine Vermehrung an Kalkerde Eisenoxydul und Magnesia; der Aphanit selbst wurde ärmer an letzteren, aber reicher an Kieselerde, und bildete mit den Basen des Granits die feldsteinartige Gebirgsart.

Gabbro oder Euphotid. Delesse hat Untersuchungen über den Euphotid (Gabbro) angestellt (1), und zwar zunächst über den Euphotid vom Mont Genèvre. Ueber den ihn zusammensetzenden Feldspath (Saussurit), der wasserhaltig ist, und den Diallag (Smaragdit) vergl. den mineralogischen Jahresbericht, S. 748 und 740. Der Feldspath gehört zum triklinometrischen System, hat aber nicht immer dieselbe Zusammensetzung, indem er sich bald dem Labrador, bald dem Vosgit, bald dem Anorthit nähert, was auch bei den Porphyren des Uebergangsgebirges der Vogesen der Fall ist. — Aufserdem enthält dieser Euphotid Magneteisen, das oft titan- oder chromhaltig ist, Schwefelkies, Talk und Serpentin, den letzteren oft in solcher Menge, dafs man im Zweifel ist, ob man die Felsart Serpentin oder Euphotid nennen soll; aufserdem enthält er auch Carbonate, und zwar gewöhnlich ein Carbonat von Eisenoxydul mit Kalk und Magnesia, welches sowohl in den Feldspath- und Diallagkrystallen wie in der ganzen Masse des Gesteins vorkommt. Der Feldspath ist der vorherrschende Gemengtheil, und die Eigenschaften des ganzen Gesteins differiren darum nicht viel von denen des Feldspaths. Die Zusammensetzung seiner Masse im Ganzen fand Delesse: Kieselerde 45,00, Thon-

(1) Ann. min [4] XVI, 238; Bull. géol. [2] VI, 547; J. pr. Chem. L, 52; im Ausz. Arch. ph. nat. XII, 325.

erde und Eisenoxyd 26,83, Kalkerde 8,49, Magnesia, Natron und Kali 13,90, Wasser und Kohlensäure 5,78.

Gabbro oder Euphotid.

Der von Delesse ebenfalls untersuchte Euphotid von Odern in den Vogesen (1) hat als hauptsächlichste Bestandtheile einen triklinometrischen Feldspath (der sich in einem und demselben Gestein bald dem Labrador, bald dem Anorthit, bald anderen Feldspathvarietäten nähert) (2), olivengrünen Diallag, der ein Uralit ist (3), Magneteisen, Eisenkies, Talk, Serpentin und ein Carbonat von wahrscheinlich zusammengesetzter Natur, von Eisenoxydul, Kalkerde und Magnesia. An den Berührungspunkten mit dem Uebergangsschiefer von Odern treten die Talkblättchen auch in diesen ein, und es findet ein unmerklicher Uebergang des Euphotids Statt, bald in eine Art Talkschiefer, bald in einen Serpentinschiefer. In Adern enthält dieser Euphotid aufserdem noch amorphen Quarz, Kalkspath, selten auch Epidot, Amianth und kleine Albit- und Axinitkrystalle.

Eulysit.

A. Erdmann (4) erwähnt einer neuen Felsart, welche wie der Eklogit Deutschlands in Schweden Lager im Gneufs bildet. Sie enthält in körnigem Gemenge Augit (wahrscheinlich Diallag), Granat und beinahe 50 pC. von einem dem Olivin verwandten Mineral, das ebenfalls ein basisches Silicat enthält, wo der gröfsere Theil der Magnesia von Eisen und Manganoxydul ersetzt ist. Bei Behandlung der Felsart mit Salzsäure wird das letztere Mineral unter Abscheidung von gelatinöser Kieselerde zersetzt; die Granat- und Augitkörner fallen zu Boden. Erdmann nennt diese Felsart deshalb Eulysit (4).

Melaphyr.

Delesse (5) hat den Mandelsteinporphyr (Melaphyr) von Oberstein analysirt. Die dunkelbraune, etwas in's röthliche spielende, cavernöse Grundmasse enthielt eine grofse Menge von Feldspathkrystallen, Spatheisenstein und etwas Titaneisen *(fer oxydulé titané)* nebst kleinen Agatmandeln.

(1) Ann. min. [4] XVI, 325; Compt. rend. XXX, 148; Pharm. Centr. XXI, 254; J. pr. Chem. L, 52. — (2) Vgl. S. 748. — (3) Vgl. S. 740. — (4) Jahrb. Miner. 1849, 837. — (5) Ann. min. [4] XVI, 509.

Melaphyr. Auch findet sich sparsam tombackbrauner Glimmer darin. Der Feldspath ist ein Labrador (1). Niemals sah Delesse Hornblende in der Grundmasse, obgleich man der Beimischung derselben die Farbe des Porphyrs zuschrieb, dagegen sah er darin mikroscopische Mandeln eines chloritähnlichen Minerals (2). Die Analyse der geschmolzenen Grundmasse ergab als mittlere Zusammensetzung Kieselerde 51,13, Thonerde und Eisenoxyd 29,73, Kalkerde 4,73, Magnesia, Alkalien und Verlust 10,73, Kohlensäure und Wasser 3,68. Der Melaphyr von Oberstein unterscheidet sich von seinem Feldspath nur darin, dafs er etwas weniger Thonerde und Alkali und etwas mehr Eisenoxyd und Magnesia enthält.

Das oben genannte chloritähnliche Mineral stimmt ganz mit einer ähnlichen Substanz aus dem Porphyr von Planitz in Sachsen überein; hinsichtlich der Zusammensetzung vergl. den mineralogischen Jahresbericht, S. 767.

Delesse (3) hat einen Porphyr (Melaphyr) aus dem Uebergangsgebirge von Chagey (Haute Saône) untersucht. Seine Farbe ist dunkelgrün, und er enthält grünliche Feldspathkrystalle. Delesse betrachtet den Wassergehalt desselben als auf polymerem Isomorphismus (4) beruhend, und den Feldspath selbst als Andesin. Die Färbung des Porphyrs rührt von einer dunkelgrünen krystallinischen, augitähnlichen Substanz her, welche von sehr wenig Magneteisen begleitet ist. Die zufälligen Mineralien sind dieselben wie in dem Melaphyr von Belfahy (5). Spec. Gew. des Porphyrs 2,759. Verlust im Feuer 1,73 bis 6,17 pC. Die Zusammensetzung der Grundmasse war :

(1) Die Analyse dieses Feldspaths vergl. S. 748. — (2) Delesse bezeichnete dieses Mineral als *Chlorite ferrugineux* und stellte es in die Mitte zwischen den eigentlichen Chlorit und den Ripidolith. Naumann hat den Namen Delessit dafür in Vorschlag gebracht (vergl. dessen Lehrb. d. Geognosie I, 605). — (3) Bull. géol. [2] VI, 383. — (4) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1147 f. — (5) Daselbst, 1275.

SiO_3	Al_2O_3 u. Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	NaO u. KO	HO	Summe
61,71	25,44	Spur	4,79	2,98	2,74	2,34	100,00

Dieser Porphyr geht an einigen Stellen unmerklich in Schiefer über, und Delesse hält ihn für ein metamorphisches Gestein.

Basalt.

Grandjean (1) will den Beweis liefern, dafs die Basalte des Westerwaldes, wie die Grünsteine, Porphyre, Schalsteine des Uebergangsgebirges in Nassau, mit dem Plutonismus nichts zu schaffen haben, ohne indessen allen Basalten eine plutonische Entstehung abzusprechen. Grandjean glaubt, dafs aus den schlammig bituminösen Thonablagerungen der Braunkohlenformation sich auf nassem Wege wasserfreie Silicate, wie Hornblende und Augit, bilden und, von festem basaltischem Teige eingeschlossen, unter dem Einflufs der Atmosphärilien in wasserhaltige Silicate wieder umgesetzt werden, welche verwittern und in ein trafsartiges Gestein übergehen. Wir behalten uns vor, bei den von Grandjean versprochenen näheren Ausführungen seiner Ansichten darauf zurückzukommen.

Rammelsberg untersuchte den Basalt von Engelhaus bei Carlsbad, unter dessen Gemengtheilen sich Augit und Olivin unterscheiden lassen. Ueber den Olivin vergl. d. mineralogischen Theil d. Jahresber., S. 742. Der Basalt zerfällt durch Salzsäure in 44,98 bis 43,1 pC. zersetzbaren (A) und 55,02 bis 56,9 pC. unzersetzbaren Antheil (B). Der Glühverlust betrug 3,04 bis 3,24 pC.

	SiO_3	PO_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	SrO	NaO	KO	HO	Summe
A	33,74	1,01	14,41	7,94	15,97	0,26	9,55	5,28	0,10	3,42	2,77	6,90	101,35
B	55,16	—	7,42	—	10,12	—	12,68	13,60	—	0,66	0,36	—	100,00

Zieht man von A 7,94 Fe_2O_3 + 3,57 FeO = 11,51 FeO, Fe_2O_3 ab und berechnet, von der Magnesia ausgehend, die Menge des Olivins, so erhält man 11,51 pC. Magneteisen und 20,85 pC. Olivin, und als Rest

(1) Thomä's Jahrb. f. Naturk. IV, 143; Jahrb. Miner. 1849, 604. — (2) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 16.

Basalt.	SiO_3	PO_5	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	SrO	NaO	KO	HO	Summe
	25,54	1,01	14,41	9,30	0,26	5,28	0,10	3,42	2,77	6,90	68,99

Von dem Thonerdegehalt ausgehend ergiebt die Berechnung für B 24,99 pC. Labrador und 75,01 Augit.

Bergemann (1) hat den Basalt von Obercassel bei Bonn (spec. Gew. 2,937) untersucht. Derselbe enthält keine Zeolitheinschlüsse und nur sehr wenig Olivin, aber krystallisirten Kalkspath. Er enthält 55,04 pC. durch Salzsäure zersetzbare Theile (A), und 44,96 unzersetzbare (B).

	FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	SiO_3	Al_2O_3	NaO	Fe_3O_4	HO	Summe
A	14,60	7,90	1,15	14,25	8,75	0,80	7,50	6,09	55,04
B	1,23	7,20 —	2,32 —	23,18	9,41	1,26	—	—	44,60

Der Theil B ergiebt sich durch Rechnung als 28,07 Labrador mit 16,53 Augit.

Den Theil A berechnet Bergemann zu kohlens. Salzen 22,65, zeolithartigen Theilen 24,89, Magneteisen 7,50. Rammelsberg (2) macht indessen darauf aufmerksam, dafs die Bestimmung der Kohlensäuremenge fehle und es unstatthaft sei, die drei Basen als Carbonate in Rechnung zu bringen, was auch mit sonstigen Erfahrungen an Basalten in Widerspruch stehe. Auch der grofse Wassergehalt sei bis jetzt noch niemals in einem Basalte, namentlich in einem zeolitharmen, beobachtet worden. Die vorausgesetzte Zeolithsubstanz, in welcher die Sauerstoffmengen von SiO_3 : Al_2O_3 : NaO : HO wie 36 : 9 : 1 : 27 seien, könne unmöglich ein Zeolith sein, und es gehöre wohl noch Kalkerde hinzu.

Baumann (3) hat den olivinreichen Basalt von Bollenreuth am Fichtelgebirge untersucht. Ueber den Olivin vergl. S. 742. Der Basalt zerfiel durch Salzsäure in 47,78 pC. zersetzbare Theile A, und in 52,22 pC. unzersetzbare B. Nach einem besondern Versuch enthielt A 16,67 pC. Fe_2O_3, welche 7,49 FeO erfordern, um 24,16 Magneteisen FeO, Fe_2O_3 zu bilden. Mit Rücksicht hierauf gab die Analyse von A im Ganzen :

(1) Karsten's Archiv XXI, 3; Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 18. — (2) Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 18. — (3) Daselbst, 13.

Basalt.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO	KO	HO	Summe
39,80	6,99	16,67	19,24	7,11	3,52	3,34	1,77	1,56	100,00

Zieht man davon ab 24,16 Magneteisen, so bleiben :

39,80	6,99	—	11,75	7,11	3,52	3,34	1,77	1,56	75,84

Gehört sämmliche Magnesia dem Olivin an, so giebt die Berechnung einen Gehalt an diesem Mineral von 17,37 pC.; der Rest, bestehend aus

32,04	6,99	—	9,25	—	3,52	3,34	1,77	1,56	58,47

enthält wohl einen Zeolith, läfst sich aber durch Rechnung nicht in bekannte Mineralien zerlegen, besonders wegen seines hohen Eisengehaltes. Seine Mischung ist annähernd $4\ RO + Al_2O_3 + 5\ SiO_3 + HO$.

Die Analyse von B ergab:

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO mit etwas KO	Summe
51,69	12,16	8,95	7,57	17,52	2,11	100,00

Gehört sämmtliche Thonerde dem Labrador an, so erhält man durch Rechnung 40,87 pC. Labrador und 59,66 pC. Augit. — Der Basalt besteht also aus

A		B	
Magneteisen	11,54	Labrador . . .	21,34
Olivin	8,30	Augit	30,88
Unbestimmbares Hydrosilicat	27,94		

Ueber Basalt vergl. auch S. 811.

Dolerit.

Bergemann (1) hat eine Arbeit über die chemische und mineralogische Zusammensetzung einiger vulkanischer Gebirgsarten vom linken Rheinufer geliefert, die früher als Trapp, Augitfels, körnige Hornblende, Augitporphyre bezeichnet wurden, die er aber für wahre Dolerite hält (2). Er behandelte diese Gesteine mit Salzsäure, wodurch dieselben in einen löslichen und einen unlöslichen Theil zersetzt wurden. Der unlösliche Theil wurde mit Flufssäure und kohlens. Natron behandelt; der Gehalt an Eisenoxyd und Oxydul wurde durch directe Versuche bestimmt.

(1) Karsten's Archiv XXI, 3; Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 49. — (2) Naumann zählt diese Gesteine als Melaphyre auf (vergl. dessen Lehrb. der Geognosie I, 599).

Dolerit.

Gestein von der Höhe des Schaumbergs bei Tholei, das Steininger (1) für ein Gemenge von Titaneisen mit Albit gehalten hatte. Es gleicht dasselbe einem grobkörnigen Dolerit, in welchem die Gemengtheile schwierig zu erkennen sind, ist von bräunlicher oder grünlich-schwarzer Farbe, und besteht aus einer Anhäufung von krystallinischen Theilchen, die mit der Loupe betrachtet sich bald blättrig, bald nadelförmig zeigen, und von denen einzelne durch eine rein schwarze Farbe und durch höheren Glanz sich auszeichnen. Andere Theilchen sind gelblich durchscheinend und besitzen ebenfalls eine krystallinische Structur. Grünlich gelbe, olivinähnliche Puncte, die indessen mit der Grundmasse des Gesteins übereinkommen, sind ebenfalls darin. Die Härte ist die des Quarzes, das spec. Gew. 2,7504, der Verlust beim Glühen 3,448 pC. Es enthält 24,57 bis 29,25 pC. durch Salzsäure zersetzbaren (A) und 75,43 bis 70,75 durch Salzsäure unzersetzbaren Antheil (B).

	SiO_3	Al_2O_3	NaO	KO	HO	FeO, CO_2	CaO, CO_2	Fe_3O_4 *)	CaO	MgO	FeO	Summe
A	9,13	1,09	0,19	—	0,75	7,84	1,30	4,28	—	—	—	24,58
B	40,16	21,25	3,16	0,02	—	—	—	—	9,79	0,64	0,33	75,35

*) titanhaltig.

Das Gestein enthält in seinem auflöslichen Theil A, aufser 11,172 eines zweifelhaften Silicats, 4,375 Magneteisen, 9,040 kohlens. Eisenoxydul und kohlens. Kalk; in seinem unauflöslichen Theil 70,806 Labrador und 4,607 eines grünen Minerals, welches Bergemann nach der Berechnung für Augit hält (2). Dieses letztere bildet, durch die Loupe betrachtet, geschobene vierseitige Prismen, die der Länge nach gestreift sind und bei einer dunkelbraungrünen Farbe durchscheinend sind. Vor dem Löthrohr sind sie sehr schwer und nur an den äufsersten Kanten schmelzbar (also hierin sehr verschieden von den Augiten). Die

(1) Geognostische Beschreibung des Landes zwischen der unteren Saar und dem Rhein, Trier 1840, 99, Nachträge 1841, 21. — (2) Delesse hält dagegen den zweiten Bestandtheil in diesen Gesteinen für Hornblende (Naumann's Handb. d. Geognosie, I, 561).

Verbreitung des Augits in der Grundmasse ist sehr ungleichförmig; einzelne Stellen erscheinen ganz weifs, andere wie dicht punktirt.

Dolerit.

Rammelsberg äufsert sein Bedenken, dafs der durch Salzsäure zerlegbare Theil ein Silicat mit 82 pC. Kieselerde enthalte, was anderweitigen Erfahrungen zuwider sei.

Gestein vom westlichen Abhange des Schaumbergs, schon im Zustande der Verwitterung. Es verliert bei anhaltendem Glühen 6,7 pC. (1) und färbt sich dabei rothbraun. Es enthält 29,325 pC. durch Salzsäure zersetzbaren Antheil (A) und 70,675 durch Salzsäure nicht zersetzbaren (B).

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3,HO	CaO,CO_2	NaO	HO	Fe_3O_4*)	CaO	MgO	FeO	Summe
A	9,33	1,07	11,51	1,32	0,01	1,68	4,40	—	—	—	29,32
B	38,89	20,17	—	—	2,79 †)	—	—	7,63	0,32	0,87	70,67

*) Mit Spuren von Titan. — †) Mit Spuren von Kali.

Die Berechnung ergiebt hier: Magneteisen 4,45; Eisenoxydhydrat 11,51; kohlens. Kalk 1,32; Silicat 12,04; Labrador 61,26; Augit 9,41.

Felsart vom Schaumberge auf dem Wege von Tholei nach Thelei, in kugelförmiger Absonderung (2), und zwar der unverwitterte Kern. Inniges Gemenge von weifsen und schwarzen Theilen; spec. Gew. 2,837.

SiO_3	Fe_2O_3*)	Al_2O_3	CaO	NaO**)	HO
42,72	18,64	23,76	9,88	3,61	2,02

*) Zum Theil als FeO, als Magneteisen. — **) Mit einer Spur Kali.

Der unlösliche Bestandtheil ist Labrador. Der Kern der Kugeln besteht aus ungefähr $\frac{3}{4}$ Labrador auf $\frac{1}{4}$ Magneteisen.

Gestein vom Martinstein bei Kirn. Stimmt äufserlich fast ganz mit dem vom Schaumberge überein. Spec. Gew. 2,748. 29,98 pC. (A) sind durch Salzsäure zersetzbar, 70,15 pC. unzersetzbar (B).

(1) Da das Wasser des Eisenoxydhydrats 1,66 pC. beträgt, so würde der Wassergehalt 3,34 sein. Wenn noch 0,58 CO_2 aus dem kohlens. Kalk hinzukommen, so würde der Glühverlust immer nur 3,92 pC. sein, wefshalb Rammelsberg Bedenken gegen den angeblichen Glühverlust von 6,7 pC. äufsert (vergl. Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 49). — (2) Vergl. die Beschreibung bei Steininger (vergl. S. 804), 104 und Nachträge, 24.

Dolerit.	SiO_3	Al_2O_3	NaO	HO	FeO, CO_2	CaO, CO_2	Fe_3O_4 *)	CaO	MgO	FeO	KO
A	13,73	3,25	0,25	0,75	3,75	2,00	6,26	—	—	—	—
B	37,03	19,22	2,80	—	—	—	—	10,26	0,68	0,04	0,12

*) Titanhaltig.

Es hat folgende Zusammensetzung : kohlens. Eisenoxydul und Kalk 5,75; Silicat (1) 17,97; titanhaltiges Magneteisen 6,25; Augit 5,51; Labrador 64,58.

Gestein vom Weifselberge, dem Pechstein ähnlich, von dichter Beschaffenheit, kohlschwarzer Farbe, grofsmuschligem Bruche und fettglänzend. In dem Gesteine zeigen sich viele weifse Puncte, die bei starker Vergröfserung als kleine weifse Krystalle erscheinen und welche Steininger für Albit hielt. Die Härte ist gröfser, wie die des Quarzes, das spec. Gew. = 2,685. Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MnO	MgO	NaO	KO	Glühverlust *)
60,60	18,59	1,18	1,30	2,14	0,44	0,30	8,64	1,00	6,45

*) Beim Glühen verbreitet sich ein stark empyreumatischer Geruch und die Dämpfe sind ammoniakhaltig.

Durch Salzsäure trennte sich auch dieses Gestein in 14,27 pC. (A) zersetzbaren und 86,36 pC. (B) unzersetzbaren Antheil :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	NaO	MgO	MnO	KO	Glühverlust
A	2,34	1,80	1,18	0,95	0,94	0,62	—	—	—	6,44
B	58,26	16,79	—	0,35	1,20	8,02	0,44	0,30	1,00	—

Bergemann berechnet darnach folgende Zusammensetzung, nach welcher das Gestein den Pechsteinen nicht beigezählt werden kann, sondern dem vom Schaumberge und Martinstein ähnlich ist : Albit 81,00; Hornblende 9,20; Magneteisen 3,00; organische Materie und Wasser 6,44; Summe 99,64 (2).

Sogenannter *Melaphyr vom Pitschberge*. Dieser besitzt äufserlich die gröfste Aehnlichkeit mit dem Basalte. Er

(1) Das wasserhaltige Thonerdesilicat von A würde 76 pC. Säure enthalten, was Rammelsberg bezweifelt. Nach demselben enthält es noch Kalkerde und Eisenoxydul und schliefst eine gewisse Menge Labrador ein, der auch von Säuren angegriffen wird (vergl. Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 51). — (2) Auch diese Deutung hält Rammelsberg für unzulässig (daselbst, 52).

Dolerit.

bildet eine schwarze, sehr feinkörnige, feste, dichte Masse, in welcher sich selbst durch die Loupe nur wenige krystallinische Theile erkennen lassen. Die Härte ist die des Basaltes, das spec. Gewicht = 2,9047. Einzelne grünlichgelbe Punkte bestehen aus Olivin. Das Gestein verliert beim Glühen 2,414 pC. Es besteht aus 39,37 pC. (A) durch Salzsäure zersetzbaren, und 60,63 pC. (B) unzersetzbaren Theilen.

	SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	FeO	Summe
A	16,67	16,17	2,75	1,75	1,35	0,65	—	39,34
B	32,38	—	8,11	10,54	4,12	1,01 *)	4,55	60,71

*) Mit etwas Kali.

Bergemann berechnet, dafs die Zusammensetzung dieses Melaphyrs sei : Olivin 3,89 pC.; Eisensilicat 35,06; Labrador 22,15; Augit 38,66; Summe 99,76.

Der bekannte typische *Dolerit des Meifsners* in Kurhessen, welcher dem Gestein des Schaumberges ähnlich ist, wurde ebenfalls von Bergemann untersucht. Sein spec. Gew. ist = 2,8105; er wirkt stark auf die Magnetnadel. Beim Glühen verliert er 1,89 pC. Er enthält 42,5 pC. (A) durch Salzsäure zersetzbare, 57,5 pC. (B) unzersetzbare Theile.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CO_2	NaO	CaO	CO_2	Fe_3O_4 *)	MgO **)	Summe
A	17,37	4,22	8,57		0,62	2,72		8,98	—	42,43
B	30,38	14,65	1,12	—	2,01 †)	7,77	—	—	1,25	57,18

†) Mit etwas Kali. *) Titanhaltig. **) Mit etwas Manganoxydul.

Er besteht hiernach (abgesehen von 1,89 pC. gröfstentheils hygroscopischem Wasser) aus kohlens. Kalk und Eisenoxydul 11,29 pC.; Natron- und Thonerdesilicat 22,21; titanhaltigem Magneteisen 8,97; Augit 9,27; Labrador 47,91; Summe 99,65 (1).

Doleritartiges Gestein von Siegburg. Dieses ist grobkörnig, läfst viele glänzende Theilchen in den frischen Bruchflächen erkennen. Spec. Gew. 2,7601; hygroscopisches Wasser

(1) Rammelsberg erklärt die Annahme, dafs bei A sämmtliches Eisenoxydul und alle Kalkerde als Carbonate vorhanden seien, für unwahrscheinlich (Handw., 4. Suppl., 53).

Dolerit.

1,70 pC. Es enthält 34,09 pC. durch Salzsäure zersetzbare Theile (A) und 65,91 unzersetzbare Theile (B).

	FeO	CO_2	CaO	CO_2	SiO_3	Al_2O_3	Fe_3O_4	MgO	NaO mit wenig KO	Summe
A	21,01		6,74		1,09	1,64	3,61	—	—	34,09
B	3,96	—	11,01	—	33,92	10,46	—	4,78	1,36	65,5

Das Gestein besteht demnach aus kohlens. Kalk und Eisenoxydul 27,75; Thonsilicat 2,73; Magneteisen 3,61; Labrador 30,06; Augit 35,43; Summe 99,58.

Gestein von Niedermendig, der bekannte rheinische Mühlstein. Enthält hygroscopisches Wasser 0,347 pC.; es zerfällt in 57,2 durch Salzsäure zersetzbaren Antheil (A) und 42,8 darin unzersetzbaren Antheil (B).

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	KO	Fe_2O_3	PO_5	Cl	NaO	FeO	MgO	MnO	Summe
A	21,10	9,21	3,16	0,86	15,60	1,80	Spur	4,54	—	—		56,27
B	25,16	7,21	0,63	1,10	—	—	—	2,43	4,01	2,23		42,77

Bergemann hält dafür, dafs diese Lava aus 34,5 pC. eines durch Säuren leicht zersetzbaren Silicats von der Formel $RO, SiO_3 + Al_2O_3\ SiO_3$, ferner aus 42 pC. eines glasigen Feldspaths bestehe, mit welchem 13 pC. Magneteisen, gegen 4 pC. Apatit und ungefähr 2,5 pC. freies Eisenoxyd gemischt seien.

Wakke.

Schafhäutl (1) hat eine grüne porphyrartige Wakke vom Sillberge bei Berchtesgaden untersucht. Sie hat ein erdiges körniges Ansehen, ihre Farbe ist dunkellauchgrün bis lichtberggrün und graulich. Sie wird porphyrartig durch ein blättriges, dunkelpistaziengrünes, oft in sechsseitigen Tafeln krystallisirtes chlorit- oder kalkartiges Mineral, und ist von nesterartigen Partien krystallinisch-blättrigen Eisenglanzes durchzogen, der häufig noch von Braunspath umhüllt ist. Die Analyse ergab (I) für ein auf dem Bruche dunkellauchgrünes und (II) für ein auf dem Bruche berggrünes Stück:

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	UO	KO	HO	Cl	Summe
I.	40,750	16,150	18,750	11,423	1,350	5,500	6,300	Spur	100,203
II.	50,400	14,125	14,100	10,000	0,738	5,320	5,284	Spur	99,967

(1) Anzeigen der Münchener Academie 1849, 417; Jahrb. Miner. 1850, 64.

Wakke.

Schafhäutl schliefst aus der Behandlung des Gesteins mit kalter und heifser Salzsäure und kochendem Kali, wodurch Kieselsäure ausgezogen wurde, dafs dasselbe ans einer Chloritart, vielleicht Ripidolith, und aus einem Kalifeldspath gebildet sei. Diese Wakke verläuft in einen Sandstein (1), und der letztere hat grofse Aehnlichkeit mit granitischen Bildungen, indem er aus Quarz, Turmalin, Dichroit und eingesprengtem, zum Theil in Malachit übergegangenem Rothkupfererz besteht, welches sämmtlich Mineralien sind, die nie in so grofser Menge vorkommen, dafs man eine Ablagerung derselben auf secundärer Lagerstätte annehmen kann. Schafhäutl glaubt demnach, dafs sie durch ähnliche chemische Processe an Ort und Stelle gebildet sind, wie die Granite.

Trafs.

Schafhäutl (2) hat eine chemische Analyse des Trasses aus dem Riese bei Nördlingen in Baiern mitgetheilt, welcher daselbst mit granitischen Bildungen vorkommt. Dieser Trafs ist verschieden von dem Trasse des Brohlthals, von der Puzzolane und den vulkanischen Tuffen überhaupt, und hat die gröfste Aehnlichkeit mit einem Perlsteingebilde. Schafhäutl hält ihn für eine ursprüngliche Bildung, wie sie im wässerigteigigen Zustande aus den Spalten der Erdoberfläche hervordrang; nur wo die Verwitterung begann, erhält das Gestein ein staubiges, pulveriges Ansehen. Unter der Loupe findet man, dafs dieser Trafs, bei aller Verschiedenartigkeit seines äufseren Aussehens, stets aus drei Gemengtheilen zusammengesetzt ist. Der eine ist eine gelbliche, amorphe, häufig körnige Masse von wachsähnlichem Thone; der zweite ist dem ersten gleich, doch mehr weifs durchscheinend und bläht sich vor dem Löthrohr unter lautem Geräusch auf, in Zacken auslaufend und zuletzt schwer zu einem blasigen Glase schmelzend. Beide sind durch-

(1) Früher von Schafhäutl beschrieben, vergl. Jahrb. Miner. 1846, 663. — (2) Jahrb. Miner. 1849, 641; vgl. Beschreibung dieses Trasses von Cotta in Jahrb. Miner. 1834, 307 und von Voith daselbst 1835, 169.

Trafs.

woben von einer mehr oder weniger schmutzig lavendelblauen, oft aber auch pechschwarzen Masse von ausgezeichnetem Fettglanze. Das Gestein ist in kleinen Massen voll von Blasen, welche entweder leer sind, oder auch einen Kern der gelben Masse enthalten, von einem faserig federartigen Ansehen wie Obsidianbimsstein. — Die bläuliche Masse, die oft in hühnereigrofsen Massen auftritt, giebt dem Tuff ein schlackenförmiges Aussehen; dieselbe schmilzt vor dem Löthrohr, verliert ihre Farbe und wird ein blasiges Glas. In gröfseren Massen ist der lavendelblaue Bestandtheil pechschwarz und giebt am Stahle Funken. Dieser Theil scheint das Gestein in seiner ursprünglichen Beschaffenheit darzustellen. Er unterscheidet sich durch geringeren Kieselerdegehalt von dem Obsidian, Pechstein und Perlstein. Er zerfällt durch Säure in 14,96 pC. darin lösliches (A) und 85,04 darin unlösliches (B); als Ganzes ergab er die Zusammensetzung C.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	47,54	14,58	12,37	2,00	7,08	5,34		11,09	100,00
B	68,23	10,15	3,82	2,41	7,98	0,34		7,07	100,00
C	65,15	10,85	5,10	2,35	7,85	5,25	1,57	1,95	100,07

Aus der gelblichen porösen Masse zieht Aetzkali 5,65 pC. Kieselerde aus; das Zurückbleibende hat die Zusammensetzung (A) des Feldsteins. — Der Trafs ergab als Ganzes die Zusammsetzung B. — Der gelbliche Theil desselben, so weit er von dem eingesprengten schwarzen Bestandtheil getrennt werden konnte, ergab die Zusammensetzung C; Salzsäure zersetzte 24,88 pC. (D) und liefs 75,12 pC. (E) unzersetzt.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	65,96	16,04	4,34	2,09	0,19	7,13	2,87	1,38	100,00
B	67,55	15,05	4,08	1,97	0,18	6,70	2,70	1,30	99,53
C	64,91	10,88	5,26	2,21	7,71	5,31	1,59	2,00	99,87
D	44,21	13,18	11,75	1,92	7,07	5,62		16,25	100,00
E	69,29	9,73	2,96	2,10	7,64	7,06		1,22	100,00

Schafhäutl hält diesen Trafs für eine wässerige Bildung, für eine Mischung von Opal und Feldspath, und

glaubt, dafs er als heifser wasserhaltiger Brei aufgestiegen sei, dafs man es also mit keiner Tuffbildung zu thun habe. Gleichen Ursprungs ist ihm ein sogenannter »wahrer Basalt« der dortigen Gegend (von Wengenberg an der Wörnitz), der eben so zusammengesetzt ist wie der Trafs. Dieser Basalt enthält 31,12 pC. in Salzsäure auflösliche (A) und 68,12 pC. darin unauflösliche Theile (B). Sie bestehen aus :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	44,17	13,09	11,57	2,18	7,18	5,52		16,30	100,00
B	71,59	9,36	2,17	2,12		7,53		7,23	100,00

Schafhäutl geht weiter, und betrachtet auch die Feldspath- und Granitgesteine als auf diese Weise entstanden, wie diefs bereits aus früheren Arbeiten desselben bekannt ist.

Geschichtete Gesteine. Dolomit.

A. Favre und Marignac (1) haben Untersuchungen angestellt, die über die Bildungsgeschichte der Dolômite Tyrols vieles Licht verbreiten, aber auch, wie alle bis jetzt aufgestellten Dolomittheorien, die Ueberzeugung begründen helfen, dafs die Entstehungsweise von magnesiahaltigen Kalken und wahren Dolomiten überhaupt nicht immer eine und dieselbe war. Favre hält die Dolomite Tyrols nicht für metamorphische Gesteine, sondern als solche abgelagert, und erkennt den Zusammenhang an, der zwischen denselben und den augitischen Eruptivgesteinen Statt findet, und welchen Leopold v. Buch in seiner berühmten Abhandlung zuerst nachgewiesen. Er glaubt, dafs, als sich diese Dolomite auf dem Grund eines Meeres mit Augittuffen schichteten, die von Haidinger (2) für die Entstehung des Dolomits supponirten Verhältnisse — nämlich Gegenwart von schwefels. Magnesia und kohlens. Kalk, eine Temperatur von ungefähr 200° (in bedeutender Tiefe und bei vulkanischen Eruptionen) und ein Druck von 15 Atmosphären (in einem Meere von 150 bis 200 Meter Tiefe) — vorhanden gewesen seien. Schwefels. Magnesia mufste sich in gröfserer Menge, in Folge der die

(1) Vollständig in Arch. ph. nat. X, 177; im Ausz. Instit. 1849, 83; Bull. géol. [2] VI, 818; Jahrb. Miner. 1849, 742; Wien. Acad. Ber. 1849, März, 168. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1290.

Dolomit. vulkanischen Ausbrüche begleitenden schwefligen Säure und ihrer Wirkung auf die Magnesia des Tuffs, bilden. Dazu kam die Bildung von Chlormagnesium, wenn dabei noch, wie wahrscheinlich, Salzsäure-Emanationen Statt hatten. Bei der Erhitzung von kohlens. Kalk und einer Auflösung von Chlormagnesium in einer geschlossenen Glasröhre auf 200° während 6 Stunden fand Marignac, dafs sich ein Product mit 48 pC. CaO, CO_2 und 52 pC. MgO, CO_2 niederschlug, also mit mehr Magnesia als der wahre Dolomit erfordert, und dafs Chlorcalcium in Auflösung blieb, woraus sich ergiebt, dafs Chlormagnesium ebenso wie schwefels. Magnesia mit kohlens. Kalk Dolomit bilden kann. Als Marignac die Glasröhre nur während 2 Stunden erhitzte, bildete sich nur ein magnesiaarmer Dolomit, woraus hervorgeht, dafs eine gewisse Zeit zur Bildung gehört, und was zugleich die Ursache zeigt, warum man in der Natur magnesiahaltige Kalke, wahre Dolomite, und solche findet, in welchen die Magnesia im Ueberschufs zugegen ist.

Die cavernose Structur, die sich in der ganzen Ausdehnung der Tyroler Dolomite findet, in anderen aber fehlt, hält Favre für die Folge eines kurz nach der Ablagerung des Kalkes vorgegangenen Metamorphismus, während die compacten Dolomite sich von Anfang an als Doppelsalze niederschlugen. Dafs Thiere in diesem an Salzen reicheren Meere leben konnten, beweist eine Beobachtung von Verneuil (1), der in der Krimm Cardiumarten und andere Schalthiere in Wasserbecken leben sah, in denen das Salz im Sommer krystallisirt. Durch die Zersetzung der schwefels. Magnesia und des kohlens. Kalks bildete sich auch Gyps und zwar unter dem Einflufs der Wärme als Anhydrit, aus dem nach Charpentier der Gyps der Alpen hervorgegangen ist, und der auch selbst häufig in ihnen vorkommt. In den sehr krystallinischen Dolomiten des Gotthardt erblickt Favre mit Fournet (2) das Resultat einer Schmelzung

(1) Mém. de la société géolog. de France III, 9. — (2) Annales de la société d'agriculture de Lyon IV, 12.

Dolomit.

eines magnesiareichen Kalksteins, die ihn ebenso, wie den ihm in der Schichtung entsprechenden krystallinischen Kalkstein getroffen habe.

Forchhammer (1) hat eine auf Versuche gegründete Theorie der Dolomitbildung gegeben. Die folgenden Analysen ergaben ihm zuerst die geringe Menge von kohlens. Magnesia, die in gewöhnlichen Kalksteinen sich findet und namentlich in solchen, die von organischen Wesen herrühren:

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	CaO, SO_3	CaO, PO_5	SiO_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	Unlösl. Rückstand	Org. Stoffe, Wasser u. Verlust	Summe
A	98,986	0,371	0,073	0,045	0,436	0,089		—	—	—	100,000
B	98,246	0,924	—	0,155	—	—	0,276		0,399	—	100,000
C	91,52	1,01	—	—	—	—	0,58		2,24	4,65	100,000

A Kreide von Alindelille in der Nähe von Ringstedt. — B Kalkstein von Faxö. — C Phryganeenkalk von Clermont.

In gleicher Weise verhalten sich die meisten der durch Schalthiere und Korallen gebildeten Kalksteine, und Forchhammer untersuchte zu diesem Zwecke verschiedene Korallen und Seethierschalen (2). Der Procentgehalt an kohlens. Magnesia war in denselben folgender:

Astræa cellulosa	Myriazon truncatum	Helenopora abrotanoides	Eschara foliacea	Frondipora reticulata	Corallium nobile	Isis hippuris	Terebratula psittacea	Modiolus papuana
0,542	0,445	0,352	0,146	0,596	2,132	6,362	0,457	0,705

Pinna nigra	Tritonium antiquum	Centhium telescopium	Nautilus pompilius	Ossa sepiæ	Serpula sp. Mittelmeer	Serpula triquetra Nordsee	Serpula filograna Nordsee
1,000	0,486	0,189	0,118	0,401	7,644	4,455	1,349

Nach der Bildungsweise der meisten Kalksteine nimmt Forchhammer an, dafs ein Kalkstein, der über 2 pC. kohlens. Magnesia enthält, bereits ein dolomitischer Kalkstein sei, und Serpula, Corallium, Isis, und wahrscheinlich noch einige andere Thiergeschlechter einen solchen bilden können. Einen Kalkstein, der über 13 pC. kohlens. Mag-

(1) Aus Oversigt over det Kongelige Danske Videnskab. Selskabs Forhandlingar, 1849, 5, 6 in J. pr. Chem. XLIX, 52; theilweise Instit. 1849, 407; Arch. ph. nat. XIII, 241; Chem. Gaz. 1849, 411. — (2) Vergl. die Untersuchung von Korallenkalk durch Dana im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1291.

Dolomit.

nesia enthält, nennt er Dolomit, und zeigt durch Behandlung mit Essigsäure, dafs der s. g. dichte Dolomit nicht ein Gemenge von CaO, CO_2 und MgO, CO_2, sondern ein wirkliches Doppelsalz sei, gemischt mit CaO, CO_2 (1).

Auf der weifsen Kreide Dänemarks liegt bei Faxö ein eigenthümlicher Kalk, der aus Caryophyllien und Oculinen besteht, und nahe 1 pC. kohlens. Magnesia enthält (2), soviel, wie den Kalk absondernden Thieren entspricht. Dieser ist bedeckt von einem gelben sandartigen Kalk (3), in welchem sich gelbe Kugeln von Dolomit (4) finden, die 16 bis 17 pC. kohlens. Magnesia enthalten. Dieser letztere ist nach Forchhammer das Product von Quellen, deren ehemalige Zuflufskanäle sich in Form von grofsen cylindrischen und senkrechten Höhlungen vorfinden, und die überall, wo sie durch den Korallenkalk durchgedrungen, die Wände der Ritze und die Versteinerungen mit einer mehr oder weniger dicken Kruste überzogen haben, welche ebenfalls nur wenig Magnesia, aber, abgesehen vom Kalk, sehr viel Eisenoxyd enthält. Forchhammer glaubt defshalb, dafs die Quellen ganz vorzugsweise da kohlens. Magnesia absetzten, wo ihr kohlens. Kalk die Magnesiasalze des Seewassers zersetzte. Seine Versuche führten zu dem Resultat, dafs in einem solchen Falle sich immer kohlens. Kalk mit kohlens. Magnesia niederschlägt. Wenn man Wasser anwendet, welches nur kohlens. Kalk enthält, so enthält der bei dem Mischen mit siedendem

(1) Der aufgelöste Theil bestand aus 97,13 pC. CaO, CO_2 und 2,87 MgO, CO_2, der unaufgelöste aus 58,38 CaO, CO_2 und 41,42 MgO, CO_2, also sehr nahe gleichen Aequivalenten. — (2) Vgl. dessen Analyse S. 813. — (3) Seine Zusammensetzung war : kohlens. Kalk und Verlust 95,75; kohlens. Magnesia 0,64; eisenhaltige Kieselsäure 2,74; Eisenoxyd 0,87. — (4) Zwei Stücke dieses Dolomits ergaben die Zusammensetzung :

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	SiO_3	Fe_2O_3 (FeO?)	HO u. Verlust	Summe
A*)	80,67	16,48	0,81	2,04	—	100,00
B	79,89	17,03	0,65	1,29	1,14	100,00

*) Hier wurde der Kalk nicht bestimmt, also Wasser und Verlust unbekannt.

Seewasser sich bildende Niederschlag 12,23 pC. kohlens. Magnesia (dies der Grund, warum Forchhammer die Grenze für den dolomitischen Kalkstein auf 13 pC. an kohlens. Magnesia setzt), das Uebrige ist kohlens. Kalk. Mit der Steigerung der Temperatur scheint auch der Gehalt an Magnesia zu wachsen, und höhere Temperaturverhältnisse mögen bei der Bildung wirklicher, an Magnesia so reicher Dolomite, wie sie in der Natur vorkommen, vorhanden gewesen sein. Schliefst das Wasser aufser dem Kalk auch kohlens. Natron ein, so schlägt sich eine viel gröfsere Menge kohlens. Magnesia nieder (bei einem Versuch bis zu 27,93 pC.).

Dolomit.

Das Wasser einiger Mineralquellen gab beim Kochen mit Seewasser Niederschläge von folgender Zusammensetzung:

	Selters	Pyrmont	Wildungen
CaO, CO_2	86,55	84,38	92,12
MgO, CO_2	13,45	5,12	7,88
FeO, CO_2	—	10,50	—

Der Faxökalk trägt ganz den Character eines Korallenriffes, und es scheint, als wenn seine Quellen auch einen Ueberschufs an Kalk für die Seethiere mitgebracht, und vielleicht durch ihre Wärme deren Entwicklung bedingt haben.

Die Blasen in dem blasigen Dolomit von Fullwell in Sunderland (dem Honeycombstone) hält Forchhammer für Gasblasen der entwickelten Kohlensäure, und glaubt, dafs sie in ihrer Verbindung mit kugligen Formen (Quellkugeln) die erläuterte Bildungsgeschichte bestätigen. Dafs Gyps so oft mit Dolomit associrt ist, liegt an der bei seiner Bildung durch Schwefelsäure ausgetriebenen Kohlensäure, die eine grofse Menge Kalk auflöste, welcher in Wechselwirkung mit dem Seewasser dolomitische Kalksteine bildete. Ein Dolomit, der hierher gehört, ist der von Stigsdorf in Holstein, der schwarz und blasig, wie eine Lava ist, Geröllsteine enthält und dessen Zusammensetzung folgende ist:

CaO, CO_2	CaO, SO_3	MgO, CO_2	SiO_3	Fe_2O_3, Al_2O_3	Kohle, Wasser, Verlust	Summe
80,55	0,95	7,49	5,82	2,88	2,36	100,000

Dolomit. In einer Abhandlung von Bryce (1) über die Geologie der Insel Bute finden sich Analysen von Kalksteinen und s. g. Dolomiten aus der Nähe von Grünstein- und Basaltgängen, die indessen wenig Aufklärung über das Phänomen der Dolomitisation geben. Macadam fand bei der Untersuchung dieser Kalksteine, dafs sie an der Berührungsfläche mit dem Trapp sehr weich aber doch zuckerkörnig sind, und einen sehr geringen Magnesiagehalt (2 bis 3 pC.) haben, während sie weiter davon entfernt einen harten krystallinischen Dolomit bilden (mit 34 pC. Magnesia). Beide enthalten lösliche, aber eine gröfsere Menge mechanisch beigemengter Kieselerde. Eine speciellere Analyse dieser Kalksteine wurde unter der Leitung von R. D. Thomson vorgenommen, welche die obigen Angaben in der Hauptsache bestätigt und die wir hier mittheilen :

	SiO_3 u. Al_2O_3	FeO	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Wasser, kohlige Substanz und Kohlensäure
Zukerartiger Kalkstein von der Berührung mit dem Gang in Kilchattan *)	6,91	1,68	90,65	1,00	—
	5,16	1,50	—	—	—
	5,70	1,28	91,08	1,17	—
Harter, grofs krystallinischer Marmor, weiter von dem Gang entfernt **)	1,94	0,52	96,48	1,23	—
	0,28	—	98,76	—	—
	0,28	0,56	96,58	2,24	—
Unveränderter Kalkstein aus der Mitte des Steinbruchs, vom Gang entfernt †)	9,70	1,12	67,42	17,31	4,45
	—	—	72,12	—	—
	9,08	1,12	67,00	18,06	4,74
Veränderter Kalkstein aus der Berührung mit bedeckendem Trapp von Ascog Mill	64,21	6,42	24,00	4,62	1,75
	64,46	6,60	21,20	2,85	4,89

*) Spec. Gew. 2,710. **) Spec. Gew. 2,570. †) Spec. Gew. 2,679.

Kalkstein. Schramm (2) hat eine Untersuchung der Kalksteine Würtembergs auf Alkalien und Phosphorsäure vorgenommen, von denen die ersteren selten als Chlormetalle, meistens an Kohlensäure gebunden vorkommen. Im unteren Muschelkalk konnte das Chlor noch quantitativ bestimmt werden,

(1) Phil. Mag. [3] XXXV, 81; Sill. Am. J. [2] VIII, 420. — (2) Im Ausz. aus den Würtemb. naturwiss. Jahresheften V, 58 in J. pr. Chem. XLVII, 440; Pharm. Centr. 1849, 722.

Kalkstein.

im oberen Muschelkalk fanden sich nur Spuren von Chlor, in der Lettenkohlenformation gar keins; im Keuper waren Spuren von Chlor, nur im rothen Keupermergel bestimmbar; im oberen schwarzen Jura war das Chlor wieder zu bestimmen, im braunen waren nur Spuren. Schwefelsäure wurde niemals gefunden; nur einmal, als gewöhnlicher Kalk zu mehreren Pfunden mit Wasser ausgekocht wurde, fanden sich Spuren von Schwefelsäure. Phosphorsäure fand sich mit Sicherheit nur im Wellendolomit. Die folgende Tabelle giebt die Resultate in pC.

	KO,CO_2	NaO,CO_2	KCl	NaCl	PO_5
1) Unterster Wellendolomit von Wittenweiler bei Freudenstadt	[illegible]	[illegible]	0,0382	0,0627	0,1763
Oberer Wellendolomit von Aach	0,2581	0,5546	0,0216	0,0520	0,0637
Wellenkalk von Eggenhausen	0,2006	0,5800	0,0177	0,0419	—
Zellenkalk von Aach aus dem Salzgebirge	0,1900	0,4118	0,0165	0,0374	—
Mittlerer Muschelkalk von Rottweil	0,154	0,259	0,023	0,041	—
„ „ Dornstetten	0,1832	0,2392	0,0218	0,0406	—
Poröser dolomitischer Muschelkalk von Untertürkheim	0,2045	0,3364	0,0259	0,0387	—
Encrinitenkalk von Kirchberg an der Jaxt	0,2900	0,2190	0,0264	0,0245	—
Dünngeschichteter Kalkstein von Wilhelmsglück	0,2200	0,1892	Spur		—
Oberer grobgeschichteter Muschelkalk von Untertürkheim	0,1641	0,2884	Spur		—
Oberster Muschelkalk mit Bone-bed von Crailsheim	0,1940	0,2423	Spur		—
Oberer poröser dolomitischer Kalk aus der Lettenkohlenformation von Ludwigsburg	0,2066	0,4172	—	—	—
Kalk auf der Lettenkohle aufliegend von Kornwestheim	0,1456	0,2595	—	—	—
2) Grüner Thonmergel vom Spitzberg bei Tübingen	0,1288	0,1794	Spur		—
Blauer Mergel „ „ „ „	0,1680	0,2495	Spur		—
Rother Keupermergel „ „ „ „	0,1458	0,2218	0,0092	0,0146	—
Leberkies vom Bopser bei Stuttgart	0,2589	0,4299	Spur		—
Keuperdolomit von Stuttgart	0,1594	0,2457	Spur		—
3) Sandkalk von Neuhausen auf den Fildern	0,1856	0,1416	0,0301	0,0366	—
Nagelkalk von Stuttgart	0,1853	0,1986	0,0238	0,0250	—
Unterer schwarzer Jura, Psilonotenschicht von Stollingen	0,1582	0,3502	0,0095	0,0277	—
Numismalismergel von Dusslingen bei Tübingen	0,0804	0,1247	Spur		—
Posidonienschiefer von Boll	0,0616	0,0533	Spur		—
Jurensismergel von Metzingen. Oberster Liasmergel	0,1763	0,2291	Spur		—
4) Unterer brauner Jura von Metzingen	0,1991	0,2784	Spur		—
Eisenoolith von Aalen	0,2069	0,2299	Spur		—
5) Unterer weißer Jura von Urach	0,1881	0,2209	—	—	—
Mittlerer „ „ „ „ „ „	0,1875	0,2566	—	—	—
Oberer weißer dolomitischer Jura von Urach	0,1116	0,1333	—	—	—
Oberer röthlicher dichter Jura vom Insiberg	0,0762	0,0841	—	—	—
Oberer gelber dichter Jura von St. Florian bei Metzingen	0,11204	0,00513	—	—	—
Korallenkalk von Nattheim	0,10397	0,03529	—	—	—
Oberer weißer Jura (Krebsscheerenkalk) von Böhmenkirch	0,1069	0,0847	—	—	—
6) Kreideartiger Süßwasserkalk von Blaubeuren	0,0672	0,0344	—	—	—
Süßwasserkalk von Okenhausen bei Heidenheim	0,06318	0,01510	—	—	—
7) Kalktuff von Honau	0,1225	0,1736	—	—	—
„ „ Cannstadt	0,0361	0,2722	—	—	—

1) Formation des Muschelkalks. — 2) Des Keupers. — 3) Schwarzer Jura. — 4) Brauner Jura. — 5) Weißer Jura. — 6) Süßwasserkalk, immer aber ohne bestimmte Formation. — 7) Bildet sich fortwährend.

Faist (1) wiederholte diese Versuche unter Fehling's Leitung, und die Resultate stimmen im Ganzen mit denen

(1) Im Ausz. aus Würtemb. naturwiss. Jahresheften V, 72 in J. pr. Chem. XLVII, 446; Pharm. Centr. 1849, 724.

[illegible] Sammlung überein. Das Kali fand sich immer in Begleitung von Natron. Folgendes sind die Mengen kohlensaurem Alkali in Proc.: Mergeliger Muschelkalk von Zoffenhausen 2,77 bis 2,99 (1); Wellenkalk von Freudenstadt 0,315; rother Mergel unterhalb der Feuerbacher Heide bei Stuttgart 0,11; rother Mergel von der Weinsteige bei Stuttgart 0,07; harter Steinmergel aus dem gleichen Bruch 0,07; harter Mergel, häufig mit krystallisirtem Schwerspath vorkommend, ebendaher 0,096; blauer Mergel aus demselben Bruch 0,12. Sandiger Liaskalk von Vaihingen 0,19; Liaskalk von Rohr bei Vaihingen (guter hydraulischer Kalk) 1,92; Liaskalk von Metzingen 0,93; Liasmergel von Kirchheim 0,84. Liasschiefer von Zell 0,13 bis 0,19 (2). Hydraulischer Kalk von Leube in Ulm 0,79; hydraulischer Kalk von Blaubeuren 0,74; hydraulischer Kalk von Hall 0,56; blauer thoniger Kalkstein aus England (blue lias) 0,85; hydraulischer Kalk von Hamburg (Roman Cement) 0,38 bis 0,46; Roman Cement aus England 0,30 bis 0,45; Portland Cement aus England 0,73 bis 0,74. — Mit Essigsäure und essigs. Natron konnte die Gegenwart von Phosphorsäure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, was jedoch sehr gut mit molybdäns. Ammoniak gelang. Folgende Kalksteine gaben deutliche, oft sehr starke Reaction auf Phosphorsäure: 1. Jurakalk von Unterkochen; 2. Dolomit von Jaxtfeld; 3. Liaskalk von Rohr bei Vaihingen; 4. Juramergel von der Geislinger Steige; 5. Keuperkalk von der Weinsteige; 6. Jurakalk von Hundersingen; 7. Amaltheenthon von Jesingen bei Kirchheim; 8. Oberer Posidonienschiefer von Ohmden; 9. Thoniger Kalkstein von Blaubeuren; 10. Thoniger Muschelkalk von Zoffenhausen. Keine Reaction auf Phosphorsäure ergab sich bei Diluvialkalk von Canstatt, Liasmergel von Vaihingen und carrarischem Marmor.

(1) Mit Spuren von Chlorkalium und Chlornatrium. — (2) Enthielt schwefelsauren Kalk.

Kalkstein.

Nicklès (1) untersuchte den Grobkalk der Steinbrüche von Montrouge und von Vaugirard, welcher als gewöhnlicher Baustein in Paris dient. An kochendes Wasser giebt derselbe Spuren von Alkalien, etwas Kalk und organische Materie ab. 100 Th. dieses an der Luft getrockneten Kalkes enthielten: Kalkerde 49,48; Kohlensäure 38,79; Magnesia 0,08; Eisenoxydul 0,81; Sand 9,80; Phosphorsäure, Thonerde, Alkalien, organische Substanz und Verlust 0,96. Auch enthält er schwache Spuren von Schwefelsäure, aber kein Chlor.

Wittstein (2) fand, dafs die Kreide, wie der Marmor und Kalkspath, wasserfreier kohlens. Kalk ist, sich aber von beiden wesentlich durch ihre amorphe Beschaffenheit unterscheidet, und aufser *immer vorhandener* organischer Substanz noch Magnesia, Thonerde, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Manganoxydul, Schwefelsäure und Phosphorsäure enthält. Eine weifse Kreide aus der Champagne enthielt in 100 Theilen bei 100° getrocknet, wobei 0,7 pC. an Gewicht verloren gegangen waren: kohlens. Kalk 97,686; kohlens. Magnesia 0,468; Kieselerde 1,100; Thonerde, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Manganoxydul, Schwefelsäure und Phosphorsäure 0,550; organische Materie 0,130; Summe 99,934. Bei dem Auflösen der Kreide in Salzsäure blieb ein dunkelerdfarbiger Rückstand, welcher alle Kieselerde, verbunden mit einem Antheile Thonerde und Eisenoxyd, nebst der organischen Materie enthielt.

Wittstein (3) hat ferner verschiedene weifse Marmorarten untersucht:

	Spec. Gew.	CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, Fe_2O_3, PO_5	SiO_3	Summe
A von Carrara	2,731 *)	99,236	0,284	0,251	—	99,771
B von Schlanders in Tyrol (krystallin.)	2,700 *)	99,010	0,521	0,062	—	99,593
C ebendaher (dicht)	2,566 *)	97,040	2,109	0,360	Spur	99,509

*) Bei 16,25°.

(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 447. — (2) Repert. Pharm. [3] III, 150. — (3) Repert. Pharm. [3] III, 24; Pharm. Centr. 1849, 697.

Kalkstein. **Frickhinger** (1) untersuchte einen tertiären Süfswasserkalk aus dem Ries. Wo sich dieser auf dem Sandstein des braunen Jura absetzte, hat sich der feinkörnige Kieselsand desselben mit dem noch weichen Kalk innig gemengt. Nach dem Glühen löst er sich vollkommen in Salzsäure; unmittelbar mit dieser Säure behandelt, hinterläfst er 26 bis 23 pC. Sand. A Kalk von Polsingen, B von dem davon ½ Stunde entfernten Dorfe Trendel.

	SiO_3	Fe_2O_3	PO_5	CaO,CO_2	MgO,CO_2	MnO,Mn_2O_3	HO	Summe
A	33,000	0,848	0,128	65,024	—	Spuren	1,000	100,00
B	26,625	0,654		69,840	1,456	Spuren	1,432	100,00

Keuper. Ein graulich-schwarzes Keupergestein, das auf dem Bahnbergen bei Solothurn in und neben Kalkmasse vorkommt, hat Völcker untersucht (2). Es enthielt: kohlens. Eisenoxydul 33,94, kohlens. Magnesia 54,65, kohlens. Kalkerde 0,67, kiesels. Thonerde 8,89, organische Substanzen und Wasser 1,95 pC.

Thonschiefer. **Pierce** (3) hat in Rammelsberg's Laboratorium einen normalen Thonschiefer vom linken Gehänge des Selkethals zwischen Alexisbad und Mägdesprung am Harz untersucht. A durch Salzsäure zersetzbarer Theil = 27,3 pC., B unzersetzbarer Theil = 72,7 pC., C ganzer Thonschiefer.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO	KO	HO	Summe
A	30,51	23,14	30,98	6,02	1,49	1,31	1,95	3,40	98,80
B	73,47	18,56	2,23	1,91	0,59	3,24*)		—	100,00
C	61,74	19,81	10,08	3,03	0,83	1,31	1,95	0,93	100,00†)

*) Mit Kohle und Verlust. †) Mit 0,7 Kohle und Verlust.

Kohlenschiefer. Einen an Kohle und kohlens. Eisenoxydul reichhaltigen Schiefer aus einem Steinkohlenlager bei Bochum in Westphalen hat L. Ch. Hefs analysirt (4). Er fand:

Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	SO_3	SiO_3	CO_2	C	HO	Summe
6,64	0,94	43,39	0,98	1,16	0,17	1,08	18,67	21,27	4,96	99,21

entsprechend: FeO,CO_2 60,15 pC., CaO,CO_2 1,52, MgO,CO_2 2,40, CaO,SO_3 0,29.

(1) Repert. Pharm. [3] II, 80; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 571. — (2) Aus den Schriften der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft 1848, 43, in Jahrb. Miner. 1849, 701. — (3) Rammelsb. Handw. 4. Suppl., 235. — (4) Daselbst 119; Pogg. Ann. LXXVI, 112.

Pechkohle.

Die Braunkohle von der Hardt bei Bonn, welche durch blofses Austrocknen an der Luft unter Sauerstoffabsorption in Pechkohle übergeht (1), verliert dabei nach H. Bleibtreu (2) 42 pC. Wasser, und enthält vollkommen getrocknet Kohlenstoff 65,4, Wasserstoff 5,7, Sauerstoff 26,7 (nebst einer Spur Schwefel), Asche 2,2 pC.

Faserkohle.

Die Entstehung der Faserkohle oder mineralischen Holzkohle aus Coniferenholz, welche Göppert angenommen (3), findet ihre Bestätigung in einer Beobachtung von A. Daubrée (4) an den miocenen bituminösen Ligniten von Lobsann im Elsafs, in deren Faserkohlen er die bekannten Tüpfelkanäle von Coniferen erkannte. Dort findet man auch immer im Verein mit den Faserkohlen Harz, welches von Coniferen herrührt, und die honiggelbe Farbe in den Tüpfeln der Fasern selbst deutet auf die Anwesenheit resinöser Substanz hin.

Ursprung des Bitumens von Bechelbronn und Lobsann.

An derselben Stelle giebt Daubrée eine Darstellung der geognostischen und technischen Verhältnisse der bituminösen Kalk- und Sandsteine der Gegend von Bechelbronn, und zieht aus seinen Beobachtungen den Schlufs, dafs das Bitumen seinen Ursprung als Emanation aus dem Erdinnern gehabt habe, indem sich das Vorkommen desselben an die Dislocationen des Bodens knüpfe, und zwar im Elsafs an die grofse Verwerfungsspalte des Vogesensandsteins, eine Spalte, die zwar vor der Ablagerung des Trias schon offen, aber während der Tertiärepoche noch nicht geschlossen war, und während der letzteren zugleich zur Ablagerung von Eisenspath, Eisenglanz und Schwerspath Gelegenheit gab. Hiermit steht nach Daubrée das Auftreten des Basaltes in Gundershofen und die ausgezeichnet krystallinische Structur des Kalksteins in Lobsann in naher Verbindung.

Alaunschiefer.

Nach der Ansicht von Forchhammer ist der Alaunschiefer aus der Verwesung von Fucusarten, der Reduction

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1297. — (2) Karsten's Arch. XXIII, 418. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1295. — (4) Ann. min. [4] XVI, 257.

Alaunschiefer. des in ihnen enthaltenen schwefels. Kalis zu Schwefelkalium und dem Niederschlag des im Meerwasser enthaltenen Eisens im Zustand von Eisenkies hervorgegangen, welches sich nebst dem Kali mit dem Thon, den kohligen Substanzen u. s. w. mischte. Ist diese Ansicht richtig, so muſs sich auch Jod in den Alaunschiefern finden, und Genteles hat in der That, wie Svanberg (1) berichtet, dasselbe in den Alaunschiefern von Latorp in Schweden gefunden.

Goldseifen. Dufrénoy (2) hat Untersuchungen des Goldes, goldführender Erde und des Goldsandes von Californien, und zur Vergleichung solcher von Neugranada und dem Ural mitgetheilt. Der Boden des Thals des Sacramento ist leicht, fühlt sich weich an, obgleich man beim Reiben auch einige magerere Theile unterscheidet. Seine Farbe ist hellbraun, und das Mikroscop zeigt, daſs er fast ganz aus kleinen eckigen und durchsichtigen Stücken von Kieselerde besteht, die sich sehr leicht zu Klümpchen agglomeriren und nach Farbe und Durchsichtigkeit wie eine Salzmasse aussehen; mit bloſsem Auge sieht man nur abgesonderte Körner. Aus einem Quarzgeschiebe scheint hervorzugehen, daſs das Gold in seiner ursprünglichen Lagerung in einer Quarzgangmasse sich findet, sowie aus schieferigen Bruchstücken sich ergiebt, daſs sich diese besonders in Glimmerschiefer finde. Der durch die Wäsche hiervon geschiedene Goldsand von Californien ist gewöhnlich von schwarzer Farbe; man sieht auf den ersten Anblick das Vorherrschen von Magneteisen. Die Körner haben gewöhnlich eine Länge von 0m,00005 und einen Durchmesser von 0m,00001. Die Handscheidung, wobei das Eisen durch den Magnet ausgeschieden wurde, ergab als annähernde Zusammensetzung: Magneteisen 59,82, Titaneisen *(fer oxydulé titanifère)*, Eisen-

(1) Vergl. S. 251. — (2) Inst. 1849, 281; Ann. min. [4] XVI, 3; Compt. rend. XXIX, 193; J. pr. Chem. XLVIII, 221; Arch. ph. nat. XII, 149; Pharm. Centr. 1849, 817; Froriep's Berichte aus der Natur- u. Heilkunde 1850, Nr. 32.

glanz mit Spuren von Manganoxyd 16,82; weifser Zirkon 9,20; wasserheller Quarz 13,70; Korund 0,67; Gold 0,29 = 100,00. Die vollständigen Kryställchen des Titaneisens und des Zirkons scheinen anzudeuten, dafs das Muttergestein nicht weit entfernt ist, so wie die Ausbildung der Krystalle an zwei Enden darauf hinweist, dafs dasselbe schieferiger Natur ist.

Goldseifen.

Der Goldsand von Neugranada, aus dem Thal des Rio Dolce, hat noch vollständigere Krystalle; überhaupt sind die Körner weniger abgerundet; er ist mehr grau als schwarz. Er bestand aus folgenden Bestandtheilen, deren Mengenverhältnifs zum Theil blofs durch Schätzung ermittelt wurde: Magneteisen 34,35; Titaneisen und Eisenglanz 15,00; Zirkon 20,00; Quarz 25,00; Korund 1,00; graugelbes undurchsichtiges Gestein, wahrscheinlich Quarz, Eisenkies und Gold 4,65 = 100,00.

Bei dem Uralsand sind die Körner viel mehr abgerundet. Derselbe bestand aus Magneteisen 23, Titaneisen? Mengit? u. s. w. 50, Cymophan 10, verschiedenen Quarzarten 14, Zirkon 3 = 100. Aufserdem enthält er Eisenkies und Kupferkies.

Der Goldsand des Rheins von unbekanntem Fundort enthielt 2 pC. Magneteisen, Titaneisen an 3 bis 4 pC., Quarz 90 pC. (durchsichtig, rauchig, dunkel topasgelb oder rosenfarb, am häufigsten das letztere), nebst einigen weifsen Zirkonkrystallen.

Coprolithen. Phosphorsäurehaltende Felsarten und Erden.

Th. J. Herapath (1) hat eine phosphorsäurehaltige Erde untersucht, wie sie in ausgedehnten Ablagerungen in den unteren Kreideschichten von Sussex und einigen der südlichen Grafschaften Englands vorkommt. Sie bildete ein helles gelbbraunes grobes Pulver von 2,981 spec. Gew. bei 9°. Ihre Zusammensetzung war in 100 Theilen: Wasser 3,400; organische Materie Spuren; Kieselerde mit etwas Thonerdesilicat und Eisensilicat 13,240; Chlor-

(1) Chem. Gaz. 1849, 70; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. II, 78.

Coprolithen. Phosphorit-haltende Felsarten und Erden.

natrium Spur, schwefelsaures Natron Spur, kohlens. Kalk 28,400, kohlens. Magnesia Spur, schwefels. Kalk 0,736, phosphors. Kalk (dreibasisch) 21,880, entsprechend 10,098 Phosphorsäure, phosphors. Magnesia Spuren, phosphors. Eisenoxyd 24,360, entsprechend 11,728 Phosphorsäure; phosphors. Mangan Spuren; phosphors. Thonerde 6,998, entsprechend 4,789 Phosphorsäure; Fluorcalcium Spur; Verlust 0,536 pC. Gesammtgehalt an Phosphorsäure 26,615 pC.

Herapath hat ferner einige Coprolithe aus verschiedenen Theilen Englands untersucht (1). 1. Coprolith von der Küste von Suffolk, oval, 600 bis 700 Gran schwer, von 2,815 bis 2,850 spec. Gew. Er bestand in 100 Th. aus 4,01 Wasser, Spuren von löslichen Salzen, 10,280 kohlens. Kalk, Spuren von kohlens. Magnesia und Gyps, 70,9 phosphorsaurem Kalk (3 CaO, PO_5), Spuren von phosphors. Magnesia, 6,9 phosphors. Eisenoxyd, 1,6 phosphors. Thonerde, 0,608 Fluorcalcium, 5,792 Kieselsäure, Spuren von Mangan. — 2. Coprolith ebendaher, von unregelmäſsiger Gestalt und unvollkommener Knochenstructur. Er enthielt 2,6 pC. Wasser, 9,0 gebundenes Wasser und organische Materie, 39,5 kohlens. Kalk, 0,5 kohlens. Magnesia, 15,86 phosphors. Kalk, 9,2 phosphors. Eisenoxyd, 4,71 phosphors. Thonerde, 6,2 Thonerde, 1,7 Fluorcalcium, 10,601 Kieselsäure, Spuren von löslichen Salzen. — 3. Coprolith aus dem Liaslager von Lyme Regis, 9 Unzen schwer, grau, spurenweise krystallinisch, weicher als die vorigen, gab ein grauweiſses Pulver. Fischüberreste, namentlich von *Pholidophorus limbatus*, lieſsen sich darin nachweisen. Spec. Gew. 2,6 bis 2,7. Zusammensetzung: 2,6 pC. Wasser, 3,5 Wasser und organische Materie bei Rothglühhitze ausgetrieben, 23,7 kohlens. Kalk, 1,8 Gyps, 60,8 phosphors. Kalk, 4,1 phosphors. Eisenoxyd, 2,0 Eisenoxyd, 1,6 Kieselsäure, Spuren von löslichen Salzen.

(1) Chem. Gaz. 1849, 449; Pharm. Centr. 1850, 42.

Coprolithen. Phosphorsäurehaltende Felsarten und Erden.

Verschiedene Mergel, Versteinerungen und gewisse amorphe Körper, von denen zwar ein Theil, aber nicht alle, als Coprolithen zu betrachten sind, sondern als phosphors. Ausscheidungen von derselben Art, wie es solche von kohlens. Kalk im Thon u. s. w. giebt, in der Kreide- und Grünsand-formation haben einen starken Phosphorsäuregehalt ergeben, und sind darum in England als Düngmittel in sehr ausgedehnten Gebrauch gekommen. Die Schichten, in welchen sie sich finden, halten, in England wenigstens, durch die ganze Formation an, und es ist mit ihnen eine Quelle der in der Natur im concentrirten Zustande so seltenen Phosphorsäure eröffnet. Schon früher hatte Henslow im Crag und Londonthon gewisse Knauern in häufiger Verbreitung gefunden, die 50 bis 60 pC. phosphors. Kalk enthielten; sie waren aber zu fest und unlöslich, als dafs sie einen beträchtlichen Handelsartikel abgeben konnten. — J. M. Paine und J. T. Way (1) haben nun Untersuchungen über die Phosphorsäure führenden Schichten in der Kreide-formation angestellt. Die weiche, weifse Kreide mit Feuer-steinen, als oberstes Glied der Formation, enthält 96,06 pC. kohlens. und 0,26 phosphors. Kalk; das zweite Glied, die harte weifse Kreide, ohne Feuerstein, enthält keine Phosphorsäure. Das dritte Glied (A), der Kreidemergel, der sehr fruchtbar ist, enthält eine gröfsere Quantität; am wichtigsten aber ist der obere Grünsand, und zwar besonders sein oberes dünnes (einige Zoll bis 10 bis 15 Fufs mächtiges) Mergellager, das in seinen zahllosen Versteinerungen (B), weifsen gestaltlosen Körpern (C), und im Mergel selbst (D), eine grofse Menge Phosphorsäure enthält. Auch der Gault,

(1) Journ. of the Royal Agricultural Society of England IX, part 1. Ueber denselben Gegenstand vergl. Nesbit in Lond. geol. Quart. Journ. 1848, IV, 262; Austen daselbst 257; im Ausz. Jahrb. Miner. 1849, 741. Einen Vortrag von de la Beche darüber vergl. Proceed. of the Lond. geol. Soc. May 1849, 82; Sill. Am. J. [2] VIII, 422; Froriep's Berichte aus der Natur- u. Heilkunde 1850, Nr. 77; vergl. auch Buckland in Instit. 1850, 15.

Coprolithen. Phosphorsäurehaltende Felsarten und Erden.

das zweite Glied des Grünsands, enthält zwar seltene, aber an Phosphorsäure reiche Versteinerungen (E). Von größter Wichtigkeit ist indessen der untere Grünsand, weil an seiner Verbindung mit dem Gault eine dicke Schicht von Versteinerungen vorkommt, die hauptsächlich phosphors. Kalk enthalten, und welche für kaufmännische Zwecke besonders ausgebeutet wird. Hier nimmt der die Versteinerungen umgebende Boden nur in so fern an dem Phosphorsäuregehalt Antheil, als dieser von der Zersetzung der ersteren herrührt (F). Viel reicher ist ein Versteinerungsconglomerat mit Sandsteincement, 3 bis 18 Zoll mächtig (G). Noch theilen wir eine Analyse der grünen Körner aus der untern Grünsandformation mit (H).

	Unlösliches Silicat	SiO_2 (lösliche)	PO_5	CO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	KO	NaO	Wasser, organ. Materie, Flüchtiges, Verlust	SO_3	Summe
A	19,64	6,45	1,82	28,98	37,71	0,68	3,04		—	—	—	—	98,32
B (1)	7,68		29,87	8,77	42,29	—	6,87		—	—	4,52	—	100,00
C	7,18	3,28	27,13	8,77	39,85	0,96	10,60		—	—	2,49	—	100,26
D (2)	32,81	29,14	6,61	2,61	9,53	1,97	11,46		3,10	—	3,02	—	99,94
D (3)	26,83	26,30	9,31	2,35	15,24	1,43	13,11		—	—	2,64	—	97,21
D (4)	39,59	18,42	6,89	4,52	9,11	1,64	13,55		—	—	4,12	—	97,84
D (5)	7,12	3,27	33,03	5,58	46,50	Spur	1,96		—	—	3,04	—	100,50
E	0,91	—	24,28	12,43	47,46	0,21	2,91	—	—	—	11,80	—	100,00
F (6)	75,46	8,12	0,64	5,64	2,01	0,18	5,59		—	—	2,30	—	99,94
G (7)	43,87	3,25	20,80	1,06*)	23,86	0,37	3,35		—	—	2,44	—	[illegible]
H	18,53		20,65	4,01	34,61	—	7,24	0,92	1,79	1,87	2,29	5,16	97,0[illegible]

*) CaO, CO_2.

(1) Ein ästiger Alcyonites. Auch giebt es darin eine große Menge amorpher schwammförmiger Körper, 8 bis 10 Pfd. schwer, die 5 bis 50 pC. phosphors. Kalk enthalten, dessen Menge aber von Aufsen nach Innen wächst. — (2) Gesiebter Mergel, von dem die Versteinerungen getrennt waren. (3) Verhärteter Mergel und kleine Fossilien, die mit den [illegible] waren. — (4) Mergel von Bentley mit den Fossilien. (5) Die Fossilien daraus. — (6) Nach dem Zerkleinern und der Entfernung der hauptsächlichsten Versteinerungen. — (7) Die Versteinerungen.

Wir wollen hier auch der Untersuchungen gedenken, die Geinitz (1) über die glaukonithaltigen Sandsteine und

(1) Das Quadersandsteingebirge, 1849.

Mergel der Quadersandsteinformation von Sachsen angestellt hat, welche bekanntlich Kali enthalten und vielfach zum Düngen verwendet werden.

Ueber die als Marlekor, Mallkirkor und Näckebröd bezeichneten Morpholite Schwedens hat A. Erdmann (1) neue Untersuchungen angestellt. Sie bestehen aus Mergel, mit einem zwischen 47 und 49 pC. variirenden Gehalt an kohlens. Kalk. Der Rückstand ist bloſser Thon mit mehr oder weniger Quarzsand gemengt. Alle sind schiefrig mit Lamellen von ungleicher Dicke und Farbe. Zwei aus einem Morpholiten hervortretende Zäpfchen sind die äuſsersten Spitzen eines in demselben eingebetteten dickeren oder dünneren Keiles. Dann findet man in ihrem Innern einen meist ovalen Kern. Die Mittelniere enthielt am meisten kohlens. Kalk, die darauf folgende Schicht nur 51,99 pC., die äuſserste am wenigsten, nämlich 44,35 pC. Die Schieferung durchschneidet sämmtliche Hüllen, Nieren und Keilformen, aus denen der Morpholit besteht. Erdmann nimmt bei ihrer Bildung mechanische Kräfte der Ablagerung in parallelen Schichten, auſserdem aber electrochemische an, wodurch die Molecule sich zu ungleichen Mischungen gruppirten.

Bergemann (2) hat das schon mehrmals (3) beschriebene Meteoreisen von Zacatecas einer Analyse unterworfen. Das spec. Gew. war nach drei Wägungen bei + 9° = 7,4891, ziemlich übereinstimmend mit Burkart's und Rumler's Angaben. Der in Salzsäure nicht lösliche Theil betrug 3,78 pC. und bestand aus einer braunschwarzen, pulverförmigen, leichten Masse und aus wenigen metallisch glänzenden Schüppchen. Die erstere enthielt Eisen, Nickel,

(1) Oefversigt af K. Vet. Ak. Förhand. 1849, Nr. 2, 46; Jahrb. Miner. 1850, 34; Fror. Ber. aus d. Natur- u. Heilkunde 1850, Nr. 81; vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1298. — (2) Pogg. Ann. LXXVIII, 406. — (3) Burkart's Mexico (Stuttgart 1836), I, 389; Partsch, d. Meteoriten 122; Humboldt's Essai politique IV, 107.

Meteoreisen v. Zacatecas.

Phosphor und Kohle, die letzteren ebenfalls Eisen, Nickel und Phosphor, nebst Chromeisen. Die Zusammensetzung des Meteoreisens als Ganzes ist folgende:

Fe	Ni	Co	Cu	Mg	C	C*)	Fe, Ni, P	Fe, Cr	S	Mn	Summe
85,094	9,895	0,668	0,030	0,187	0,164	0,334	1,649	1,482	0,845	Spur	99,348

*) Mit etwas Eisen.

Die 1,649 pC. Phosphormetalle bestehen aus 1,103 Fe und Ni und 0,546 P. Nimmt man mit Frankenheim die Zusammensetzung des Magnetkies als FeS an, so besteht das Eisen aus Nickeleisen 93,77 pC., Magnetkies 2,27, Chromeisen 1,48, Phosphornickel und Phosphoreisen 1,65, Kohle 0,49 (1); Summe 99,66.

Meteoreisen von Chesterville.

Ch. U. Shephard (2) berichtet über eine gewaltige Masse Meteoreisen, die in Chesterville in Südcarolina beim Pflügen gefunden wurde. Ursprünglich 36 Pfund schwer, wurde sie gröfstentheils verschmiedet. Sie enthält etwa 5 pC. Nickel, Spuren von Chrom, Kobalt und rundliche Massen von Magneteisenkies, in welchem Graphit enthalten ist. Aufser den Widmanstetten'schen Figuren nimmt man auf polirter Fläche nach dem Aetzen Charactere wahr, die chinesischer Schrift ähneln, an andern Stellen Schlangenlinien u. s. w., was dieses von anderm Meteoreisen unterscheidet.

Ostindische Aërolithen.

H. Giraud in Bombay beschreibt zwei Meteorsteine und eine Meteoreisenmasse aus Ostindien (3).

(1) Reichenbach, der Besitzer des Meteoreisens, von welchem Bohrspäne zur vorhergehenden Analyse entnommen wurden, macht mit Recht darauf aufmerksam (Pogg. Ann. LXXIX, 479), dafs die Analyse von Feilspänen oder Bohrspänen der Meteoriten wegen der Abnutzung der Instrumente und leicht möglicher Verunreinigung ein unrichtiges Resultat geben mufs. Das $\frac{1}{4}$ pC. Kohlenstoff in dem Meteoreisen von Zacatecas ist ihm defshalb sehr verdächtig. — (2) Sill. Am. J. [2] VII, 449; Froriep's Berichte aus d. Natur- und Heilk., 1850, Nr. 77. — (3) Edinb. new phil. J. XLVII, 53; Instit. 1849, 319; Pharm. Centr. 1849, 645; Froriep's Notizen aus d. Natur- u. Heilk. XI, 254.

1. Ein Meteorstein von Dharwar, fiel am 15. Febr. 1848; sein Fall ist von vielen Zeugen bestätigt. Seine zusammengefügten Stücke ergaben eine Eiform von ungefähr 15″ im gröſsten und 11″ im kleinsten Umkreis. Der Stein wog 4 Pfund. Eines seiner Enden war etwas abgeplattet. Seine ganze Oberfläche war von einer schwarzen, dem Anscheine nach verglasten Schichte bedeckt, von $\frac{1}{10}$″ Dicke; das Innere glich einem graulich-weiſsen und zerreiblichen Sandstein, mit kleinen metallisch-glänzenden stecknadelkopfgroſsen Punkten, die nach dem Pulverisiren mit dem Magnet ausgezogen werden konnten. Sein spec. Gew. war 3,512. Salzsäure und Salpetersäure griffen ihn heftig an, und entwickelten Schwefelwasserstoff, wobei die metallischen Theilchen sich auflösten. Eine unvollkommene Analyse ergab für die Zusammensetzung dieses Meteorsteins: 58,3 pC. in Königswasser unlösliche erdige Silicate, 2,5 Schwefel, 6,76 Nickel, 22,18 Eisen (Summe dieser Bestandtheile 89,74 pC.).

Ostindische Aërolithen.

2. Meteorsteine von Myhee-Caunta. Sie fielen am 30. November 1842 in der Nähe der Stadt Ahmedabad. Ein an die geographische Gesellschaft in Bombay geschicktes Stück besaſs alle Charactere des Aeroliths von Dharwar. Sein spec. Gew. war 3,300. Eine Analyse wurde nicht vorgenommen.

3. Meteoreisen von Singhur, bei Pouna im Deccan. Die Masse wurde bei dem Fort Singhur auf einem basaltischen Berg, 4500 Fuſs über dem Meer, bei Erdarbeiten gefunden und nach Bombay geschickt. Sie hatte eine unregelmäſsig dreiseitige Prismenform, und war konisch an den Enden, war $12\frac{1}{4}$″ lang und an ihrem dicksten Theil 5 bis $5\frac{1}{2}$″ dick. Sie wog 31 Pfund 4 Unzen. Das spec. Gew. wechselte in verschiedenen Stücken von 4,72 bis 4,90. Sie war sehr blasig auf der Oberfläche und zellig im Innern, und enthielt in der Masse kleine weiſsgelbe, erdig aussehende Körperchen von der Gröſse einer Erbse. Es wurden darin gefunden: erdige Silicate 19,5, Eisen 69,19, Nickel 4,24 pC. (Summe dieser Bestandtheile 92,93).

Meteorstaub. Ehrenberg (1) untersuchte schwarzes, tintenartiges Regenwasser, welches am 14. April 1849 in Irland über 700 engl. Quadratmeilen fiel. Die mikroscopische Analyse desselben bewies, dafs die schwarze Färbung weder durch vulkanischen Schlackenstaub, noch durch Rufs, sondern durch verrottete Pflanzentheilchen hervorgebracht wurde, welche mit infusoriellen Pflanzen- und Thierbildungen gemischt waren, und Ehrenberg glaubt, dafs dieser schwarze Regen ein durch langes Herumziehen mit Wasserdampfwolken verrotteter und zersetzter Passatstaub sei.

(1) Berl. Acad. Ber. 1849, 200.

Berichtigungen.

Seite 125 *Zeile* 12 *und* 28 *von oben lies* Fruchtzucker *statt* Traubenzucker.
„ 201 „ 4 *von unten lies* Pogg. Ann. LXXVIII, 506 *statt* Pogg. Ann. LXXVI, 506.
Seite 361 *Zeile* 4 *von oben lies* Oxanilamid *statt* Oxamid.
„ 572 „ 23 *und* 24 *von oben ist wohl richtiger* Robierre *statt* Robierre *zu setzen.*
Seite 745 *Zeile* 11 *von unten lies* W. Fisher *statt* W. Fischer.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wo nicht ausdrücklich das Gegentheil angegeben ist, auf die hunderttheilige Scale.

Nachweis für die Tabellen.

Tab. A, Analysen von Bodenarten, zu S. 656.
Tab. B bis G, Analysen von Aschen, zu S. 656.
Tab. H, Analysen von Guano und von anderen Düngerarten, zu S. 656.
Tab. I, K und L, Analysen von Nahrungsmitteln und Futterarten, zu S. 672.
Tab. M und N, Analysen von Nahrungsmitteln und Futterarten, zu S. 708.
Tab. O und P, Analysen und Eigenschaften von Steinkohlen, zu S. 709.
Tabelle, Vertheilung der Elemente in der Natur, zu S. 784.

Autorenregister.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	lat. Schmelzw.	bedeutet	latente Schmelzwärme.
Ausd.	„	Ausdehnung durch die Wärme.	Schmelzp.	„	Schmelzpunkt.
Best.	„	Bestimmung.	Siedep.	„	Siedepunkt.
Bild.	„	Bildung.	sp. G.	„	specifisches Gewicht.
Const.	„	Constitution.	sp. W.	„	specifische Wärme.
Darst.	„	Darstellung.	Unters.	„	Untersuchung.
Einw.	„	Einwirkung.	Untersch.	„	Unterscheidung.
Erk.	„	Erkennung.	Verh.	„	Verhalten.
Krystallf.	„	Krystallform.	Zers.	„	Zersetzung.
lat. Dampfw.	„	latente Dampfwärme.	Zus.	„	Zusammensetzung.

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die aufgezählten Salze stehen alle unter dem Namen der Säure oder des Salzbildners.

Schnellpressendruck von Wilhelm Keller in Giessen.





